

# **Untersuchungen zu Fanoresonanzen in der resonanten Photoelektronenspektroskopie**

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

**Matthias Städter**

geboren am 25.11.1985 in Lützen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Janowitz

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Pettenkofer

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2014



## Kurzzusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen die Untersuchung von Fano-Interferenzen innerhalb der wissenschaftlichen Methode der resonanten Photoelektronenspektroskopie. Basis dieser Methode ist die Interpretation aus dem Festkörper emittierter Elektronen. Die detektierten Elektronen können dabei aus direkten Photoemissionen oder Deaktivierungsprozessen (*Spectator-/Participant-Zerfälle*) nach resonanten Anregungen von Rumpfelektronen stammen. Führen beide Prozesse zum selben Systemendzustand, können die emittierten Elektronen interferieren, was sich in der Ausprägung eines charakteristischen Intensitätsprofils, dem Fano-Profil, äußert. Die Form des Intensitätsprofils kann dabei über den Fanoparameter  $q$  beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Diskussion von Fanointerferenzen an organischen (HOPG, Graphenflocken) und oxidischen ( $\text{CuO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) Materialsystemen.

Im HOPG und den untersuchten Graphenflocken konnten mittels der Analyse der Fanoprofile exzitronische Zustände innerhalb der Bandlücke nachgewiesen werden.

Durch die Untersuchungen am  $\text{CuO}$  konnte die Variation des Fanoparameters in Abhängigkeit vom Grundzustand des Systems gezeigt werden.

Die für die untersuchten  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle beobachteten Interferenzen beruhen auf der Existenz besetzter Zustände an der Fermienergie.

Abschließend konnte eine Korrelation des jeweils auftretenden Fanoparameters mit den beobachteten *multi-hole*-Auger-Zerfällen nachgewiesen werden.

## Abstract

In the framework of this thesis Fano-interferences within the scientific method of resonant photoemission spectroscopy are discussed. In photoemission spectroscopy electrons, emitted from the sample, are investigated. These emitted electrons can arise from different processes (direct photoemission, spectator/participator decays) within the deactivation of the sample after photon excitation. If more than one decay process leads to the same final state, the emitted electrons can interfere. This will, depending on the photon energy, result in a characteristic profile (Fano-profile) of the detected electron yield. The shape of these profile can be described by one parameter, the Fano-parameter  $q$ .

In this thesis Fano profiles in organic (HOPG, Graphene-flakes) and oxidic (CuO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) systems are discussed.

From the analysis of the Fano profile in the organic systems the existence of excitonic states within the bandgap of the materials have been confirmed.

For CuO a dependence of the Fano-profile from the ground state of the material is discussed.

The investigation of  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals revealed the existence of filled states close to the Fermi energy in this material.

Finally a correlation between the observed Fano parameters and the appearance of multi hole Auger decays was proven.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>3</b>
2.1	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie - XPS . . . . .	3
2.2	Elementverhältnisbestimmung mittels XPS . . . . .	5
2.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie - XAS . . . . .	6
2.4	Resonante Photoelektronenspektroskopie - resPES . . . . .	9
2.5	Multi-Loch Auger-Zerfälle . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Grundlagen zur Fano-Interferenz in Festkörpern</b>	<b>17</b>
3.1	Kramers-Heisenberg Mechanismus . . . . .	17
3.2	Theoretische Grundlagen von Fanointerferenzen . . . . .	17
3.3	Fanoparameter als Ordnungskriterium . . . . .	19
3.4	Fanoprofil Spektrenanpassung . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Materialsysteme</b>	<b>23</b>
4.1	Graphenbasierte Materialien - HOPG & Graphenflocken . . . . .	23
4.2	Thermisch gewachsene Siliziumoxide . . . . .	26
4.3	Kupfer und Kupferoxidverbindungen . . . . .	27
4.4	Transparente leitfähige Oxide (TCOs) . . . . .	28
4.5	Hafniumoxid . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>33</b>
5.1	Spektroskopische Untersuchungen an graphenbasierten Materialien . . . . .	33
5.1.1	Rumpfniveauspektren - HOPG und Graphenflocken . . . . .	33
5.1.2	resPES Ergebnisse - HOPG und Graphenflocken . . . . .	34
5.2	Spektroskopische Untersuchungen an den Siliziumoxiden . . . . .	39
5.2.1	Synchrotronmessungen am SiO <sub>2</sub> MA07 . . . . .	39
5.2.2	Synchrotronmessungen am SiO <sub>2</sub> IHP09 . . . . .	42
5.3	resPES Ergebnisse der Kupfer- und Kupferoxidproben . . . . .	46
5.3.1	resPES Ergebnisse an der Cu2 <i>p</i> Kante für Cu-Me, CuO & BiSCO . . . . .	46
5.3.2	resPES Ergebnisse an der O1 <i>s</i> Kante für CuO & BiSCO . . . . .	48
5.4	Transparente leitfähige Oxide . . . . .	50
5.4.1	Synchrotronmessungen an den In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Einkristallen . . . . .	50
5.4.2	Synchrotronmessungen am Indium-Zinn-Oxid . . . . .	60
5.5	Polaronband im HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>67</b>
6.1	HOPG und Graphenflocken . . . . .	69
6.1.1	Resonante Anregungen im HOPG . . . . .	69
6.1.2	Diskussion der Interferenzbedigungen . . . . .	70
6.1.3	Wechselbeziehung Fanointerferenz & <i>multi-hole</i> -Auger . . . . .	71
6.1.4	Zusammenfassung HOPG/Graphenflocken . . . . .	71
6.2	Diskussion der Untersuchungen an den SiO <sub>2</sub> -Proben MA07 & IHP09 . . . . .	72
6.3	Diskussion Kupferoxide . . . . .	73
6.3.1	Diskussion der Zerfallskanäle . . . . .	73

6.3.2	Entwicklung der q-Parameter in Abhängigkeit des Kupfergrundzustandes	75
6.4	Diskussion $\text{In}_2\text{O}_3$ und ITO Einkristalle . . . . .	77
6.4.1	Diskussion des Banddiagramms . . . . .	77
6.4.2	-4h Auger-Zerfall im $\text{In}_2\text{O}_3$ . . . . .	78
6.4.3	Struktur des Polaronbandes im $\text{HfO}_2$ . . . . .	79

# 1 Einleitung

Die resonante Photoelektronenspektroskopie (resPES) ist eine der derzeit am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung besetzter Zustände innerhalb von Festkörpern. Sie beruht auf der photonischen Anregung von Elektronen aus besetzten in die ersten unbesetzten Zustände der angeregten Atome. Mittels einer kontinuierlich durchstimmbaren Photonenquelle, wie sie durch Synchrotrons bereitgestellt werden kann, kann die Photonenenergie über den Bindungsenergiebereich von Rumpfelektronen variiert werden, was resonante Anregungen dieser nach sich zieht. Die Konsequenz dieser Photonenabsorption ist ein hochgradig angeregter Zwischenzustand, welcher sich im Anschluss über mehrere Zerfallskanäle (*Participatoren/Spektatoren*) deaktivieren kann. Treten mehrere Zerfallskanäle kohärent auf und führen zudem zum gleichen Endzustand, resultiert dies in einem charakteristischen Intensitätsprofil, dem Fanoprofil. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, treten Fanoprofile an Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Kupferresonanzen im Bereich der Resonanzenergie auf. Fanointerferenzen sind somit ein nicht vernachlässigbarer Bestandteil von resPES Spektren und müssen, viel mehr als bisher, in die Ergebnisdiskussion mit einbezogen werden.

Die erste experimentelle Beobachtung von Fanointerferenzen ist zurückzuführen auf H. Beutler [Beut35] und dessen Absorptionmessungen an Edelgasen. Diese zeigten ein charakteristisches asymmetrisches Linienprofil, für welches U. Fano, auf Grundlage des Superpositionsprinzips der Quantenmechanik, ein theoretisches Modell entwickelte (Beutler-Fano-Formel) [Fano35]. Er zeigte, dass das Phänomen als Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand und einem Kontinuum an Zuständen interpretiert werden kann. In einer zweiten Veröffentlichung [Fano61], welche bis heute zu einer der meistzitierten des 20. Jahrhunderts gehört, schlug U. Fano seine berühmte Formel  $\sigma = \frac{(\epsilon+q)^2}{\epsilon^2+1}$  (Vgl. Gl. 13, S. 19) vor, welche das komplexe physikalische Problem auf wenige Schlüsselparameter abbildet.

Die von Fano aufgestellte Theorie findet seither ein breites Anwendungsfeld: in der Physik der kondensierten Materie sowie der Atom- und Molekularphysik. Als Beispiele seien hier die Untersuchungen an photonischen Kristallen [Shan14] oder Nanostrukturen [Miro10] insbesondere Quantendots [Race10][Kron08] genannt. Des Weiteren sind Untersuchungen zum Spinzustand in 3d-Systemen [Chad08], supraleitenden Materialien [Flav95] sowie zur Modifizierung von Halbleiteroberflächeneigenschaften [Dwyer12][Orlo08] von großem wissenschaftlichen Interesse. Letztere zeigen bei resonanter Anregung, beispielsweise an der Cu2*p*-Kante [Tjen91][Laan91], Interferenzprofile nach Fano. Für Anregungsenergien im Bereich der Resonanz eröffnet sich ein indirekter Anregungskanal über einen Autoionisationszustand mit anschließendem Augerzerfall, welcher dann mit dem Kanal der direkten Photoemission interferiert. Ein analoges Verhalten konnte für resonante Anregungen bei 4*f*- [Orlo08] und 5*d*-Systemen [Köbl95] beobachtet werden.

Interferenzeffekte im Graphen zwischen exzitonischen Zuständen und dem  $\pi^*$ -Band wurden erst in den letzten Jahren in Betracht gezogen und näher untersucht (Transmissionsmessung [Chae11], Leitfähigkeitsmessung [Mak011]). Beide Autoren untersuchten Graphenlagen (1-4 Monolagen ML) im Bereich für Photonenenergie von 0 – 5,5 eV und zeigten den Einfluss einer Fanointerferenz auf Grundlage exzitonischer Zustände am M-Punkt der Brillouin-Zone im Halbleiter (HL). Exzitonische Energieniveaus, welche sich aus der Elektron-Loch-Kopplung (e-h-) ableiten, bilden analog zum Autoionisationszustand einen alternativen Anregungskanal, woraus

sich die Interferenz beider ergibt. Aus der Überlagerung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption mit dem Fanoanteil resultiert eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Bemerkenswert ist weiterhin, dass sich beim Zugrundelegen der Interpretation durch eine Fanointerferenz eine endliche Absorptionswahrscheinlichkeit (approximiert auf eine Photonenenergie von Null) ergibt [Chae11]. Neben Exzitonen bilden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, welche durch Randzustände (Löcher, Stufen) hervorgerufen werden, die Grundlage für Fanointerferenzen. Der Verlauf der resultierenden Fanoprofile lässt indirekt Rückschlüsse auf die Anzahl derartiger Zustände zu. Des Weiteren kann aus der Kombination von Photoelektronen- und Absorptionsspektroskopie auf die energetische Position der Niveaus geschlossen werden.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine systematische Untersuchung zum Auftreten von Fanointerferenzen im Rahmen der resonanten Photoelektronenspektroskopie. An ausgesuchten organischen und oxidischen Modellsystemen werden die zugrundeliegenden Anregungsmechanismen diskutiert und die Systeme anhand ihrer auftretenden Fanoparameter ( $q$ ) unterteilt. Weiterhin werden Bezüge zu, bei der resonanten Photoelektronenspektroskopie auftretenden, konkurrierenden Relaxationsprozessen (*multi-hole* Auger-Zerfälle) gestellt. Seitens der Organika erfolgte die Untersuchung von Graphenfloeken und HOPG. Seitens der Oxide wurde thermisch gewachsenes  $\text{SiO}_2$ , kupferoxidische Systeme ( $\text{CuO}$ ,  $\text{BiSCO}$ ) sowie Einkristalle des TCOs  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO untersucht.

## 2 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden sowie deren experimentelle Umsetzung beschrieben werden. Die vorgestellten Methoden beinhalten die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS-*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS-*X-ray Absorption Spectroscopy*) sowie die resonante Photoelektronenspektroskopie (resPES-*resonant Photoelectron Spectroscopy*). Neben den theoretischen Hintergründen werden die für die Analyse der Messdaten herangezogenen Techniken vorgestellt. Dies beinhaltet die Bestimmung der Abweichung von der Probenstöchiometrie aus XPS-Daten und die zur Ermittlung der Fanoparameter herangezogene Anpassungsprozedur.

### 2.1 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie - XPS

Bei der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine elementspezifische Methode zur Untersuchung der Probenstöchiometrie. Sie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt und gibt Auskunft über die besetzten elektronischen Zustände der Probe. Das zu untersuchende Material wird dabei mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Energieverteilung der emittierten Elektronen detektiert. Die Untersuchungsmethode ist sehr oberflächensensitiv, da die Informationstiefe nur 3–5nm beträgt (Vgl. Abb. 1 [Seah79]). Die im Falle von XPS verwendeten Photonenenergien liegen im Bereich zwischen 90eV und 2keV.

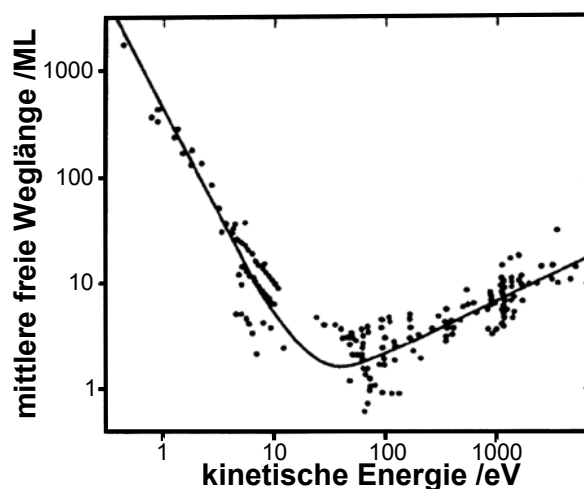


Abbildung 1: Entwicklung der mittleren freien Weglänge (IMFP-*Inelastic Mean Free Path*) im für XPS verwendeten Energiebereich (entnommen aus [Seah79]).

#### Grundlagen

Wird ein Festkörper mit Photonen hinreichend hoher Energie ( $E > E_{\text{Bind}} + \phi$ ) bestrahlt, kann dies zur Auslösung von Photoelektronen aus Selbigem führen. Die Photonenenergie wird dabei von einem der im Festkörper befindlichen Elektronen aufgenommen und genutzt um dessen Bindungsenergie zu überwinden. Die noch verbleibende Energiedifferenz wird dem Elektron in

Form von kinetischer Energie zugeführt, wodurch es den Festkörper verlassen und, mittels eines energieauflösenden Analysators, detektiert werden kann. Es handelt sich um einen Einelektronenprozess, welcher dem Koopmans-Theorem folgt. Dabei wird angenommen, dass sich während des Photoemissionsprozesses die elektronische Struktur des Atoms nicht verändert. Aus der gemessenen kinetischen Energie des Elektrons lässt sich dessen Bindungsenergie über die folgende Beziehung abschätzen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bind} - \phi_{\alpha} \quad (1)$$

$$E_{Bind} = E_B + E_{chem} + E_{mad} + E_{relax} \quad (2)$$

Der Term  $E_{Bind}$  entspricht dabei der auf das Fermi-Niveau bezogenen Bindungsenergie (negativ). Diese setzt sich wiederum aus der Bindungsenergie des Elektrons im ungestörten Atom ( $E_B$ ), der chemischen Verschiebung ( $E_{chem}$ ) durch den Einfluss der Nachbaratome, dem Einfluss des Gitters ( $E_{mad}$ ) und dynamische Beiträge des Endzustandes ( $E_{relax}$ ) zusammen.

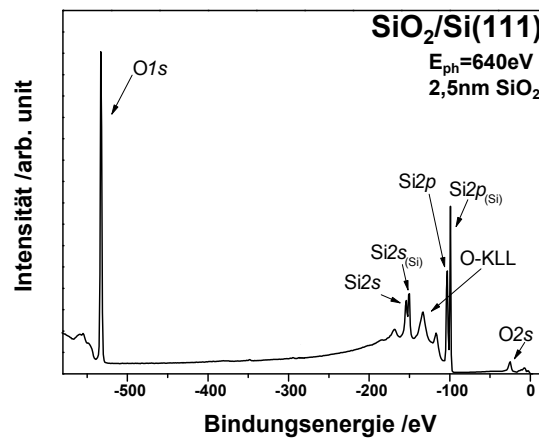


Abbildung 2: Übersichtsspektrum einer 2,5nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf  $\text{Si}(111)$ -Substrat bei einer Anregungsenergie von 640eV. Bezeichnet sind die Rumpfniveaus des Siliziums, Sauerstoffs sowie der Auger (O-KLL) des Sauerstoffs.

Da es sich dabei um einen optischen Prozess handelt, unterliegt dieser den Dipolauswahlregeln (Quadrupolauswahlregeln sind zu vernachlässigen für den verwendeten Photonenenergiebereich). Um den Festkörper verlassen zu können, muss neben der Bindungsenergie auch die Auslösearbeit ( $\phi_{\alpha}$ ) des Materials aufgebracht werden. In Abbildung 2 ist ein typisches XPS-Übersichtsspektrum einer 2,5nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf  $\text{Si}(111)$ -Substrat bei einer Anregungsenergie von 640eV gezeigt. Klar erkennbar sind die für das Silizium charakteristischen  $\text{Si}2s$ - und  $\text{Si}2p$ -Signale sowie die zum Sauerstoff gehörigen  $\text{O}1s$ - und  $\text{O}2s$ -Signale. Der spektrale Untergrund rührt von Elektronen (und Sekundärelektronen) her, welche vor dem Verlassen des Festkörpers eine Reduktion (Streuprozesse) ihrer kinetischen Energie erfahren haben.

Neben den Signalen der Rumpfelektronen kommt es durch die Deaktivierung der angeregten Atome zur Anregung von Auger-Elektronen (O-KLL). Dabei wird das vom Photoelektron erzeugte Loch durch ein Elektron eines schwächer gebundenen Zustandes aufgefüllt und die dabei freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron (Auger-Elektron) übertragen, welches den Festkörper verlässt. Es entsteht ein 2-Loch-Endzustand. Derartige Elektronen weisen eine, von der Photonenenergie unabhängige, konstante kinetische Energie auf. Konkurrierend zum Auger-Prozess ist die strahlende Rekombination, welche an dieser Stelle vernachlässigt werden soll. Mit den elementspezifischen Signalen eines XPS-Spektrums kann, durch den Vergleich der relativen Intensitäten, die Zusammensetzung der oberen Atomlagen bestimmt werden. Detailliertere Ausführungen zur Photoelektronenspektroskopie sind in [Hüfn03] zu finden.

## Experimentelle Realisierung

Die Durchführung der XPS-Experimente erfolgte an der Beamline U49-2/PGM-2 der BTU Cottbus am Synchrotron BESSY II des Helmholtz-Zentrums-Berlin. Dabei handelt es sich um eine Undulatorbeamline, welche einen Photonenenergiebereich von 86eV bis 1890eV abdecken kann [Beev12]. Zur Energiekalibrierung der Beamline wurden N<sub>2</sub>-Absorptionsmessungen genutzt. Die sich durch die Kalibrierung ergebende Genauigkeit der Signallagen betrug  $\pm 70$ meV (bei einer erreichten Energieauflösung besser als 10.000 ( $E_{ph} = 400$ eV)). Als Messstation fand die ASAM-Endstation (Basisdruck  $2 \cdot 10^{-9}$ mbar) Verwendung. Sie beinhaltet einen SPECS PHOIBOS 150 Analysator. Zur Verifizierung der Signalpositionen wurden zu Beginn der jeweiligen Messperiode eine Goldprobe vermessen und deren  $Au4f_{7/2}$ -Signal als Referenz verwendet. Bei allen Experimenten wurde neben den Photoelektronen der Probenstrom sowie der, für die Normierung der Daten benötigte, Photonenfluss ( $I_0$ , Spiegelstrom) aufgenommen.

## 2.2 Elementverhältnisbestimmung mittels XPS

Ein Zugang zur Bestimmung von Elementverhältnissen homogener Proben liegt in der Analyse ihrer XPS-Rumpfniveauspektren. Die Intensität ( $I$ ) der Photoemissionslinie ( $N$ ) ist dabei proportional zum elementspezifischen Wirkungsquerschnitt ( $\sigma(Z, N, h\nu)$ ), der Transmissionsfunktion des Analysators ( $T(E_{kin})$ ), dem Winkel-Asymmetry-Faktor  $L(\gamma, N)$  sowie der mittleren freien Weglänge ( $\lambda(E_{kin})$ ).

$$I \propto \sigma(Z, N, h\nu) \cdot T(E_{kin}) \cdot L(\gamma, N) \cdot \int_0^d c(Z, x) \cdot e^{-x \cos \theta / \lambda(E_{kin})} dx \quad (3)$$

Die Konzentration des Elements ist für die bestrahlte Dicke ( $d$ ) über  $c(Z, x)$  gegeben. Die Winkel in Gleichung 3 beschreiben den Einfallswinkel ( $\gamma$ ) der Photonen relativ zu Probe und den Austrittswinkel der Elektronen ( $\theta$ , Abweichung vom senkrechten Austritt). Die Elementverhältnisse der Probe ergeben sich dann aus Gleichung 4.

$$N(i)/N(j) = \frac{A_i}{A_j} \frac{\sigma_i \cdot \lambda_i \cdot T_i}{\sigma_j \cdot \lambda_j \cdot T_j} \quad (4)$$

Laboranlagen mit oftmals nur zwei wählbaren Photonenenergien ( $AlK\alpha$ ,  $MgK\alpha$ ) weisen durch ihre Bauart einheitliche Versuchsparameter auf und ihre ASF (*Atomic Sensitivity Factor*) können

für ausgewählte Systeme der Literatur entnommen werden [Moul92]. Im Falle von Eigenbauten, wie sie zumeist an Synchrotrons Verwendung finden, gestaltet sich deren Bestimmung jedoch aufwendiger. Zum einen muss für jeden Datenpunkt die dazugehörige Transmissionsfunktion bestimmt werden, zum anderen sorgt die durchstimmbare Photonenenergie für eine Variation der Wirkungsquerschnitte. Erstere lässt sich unter Verwendung geeigneter Software (*SpecsLab2*) parallel zur eigentlichen Messung aufnehmen. Umfangreiche Literatur zu Wirkungsquerschnitten liefern *Yeh & Lindau* [Yeli85]. Sie bestimmten für die gängigsten Elemente mit ihren Unterschalen mittels Hartree-Fock-Slater Näherung Wirkungsquerschnitte im Bereich von 0 – 1500eV Photonenenergie. Die noch fehlende Abschätzung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen kann über deren kinetische Energie erfolgen. Es gilt folgende Abschätzung:  $\sigma = (E_{kin})^{0,7}$  [Powe85]. Die in dieser Arbeit bestimmten Verhältnisse entstanden unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens. An dieser Stelle soll weiterhin darauf aufmerksam gemacht werden, dass die mit der zuvor beschriebenen Methode erhaltenen Werte für die Elementverhältnisse mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet sind.

## 2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie - XAS

Die Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde ursprünglich zur Bestimmung von Absorptionsquerschnitten einzelner Elemente herangezogen. Dabei wird die Photonenabsorption als Funktion der verwendeten Anregungsenergie untersucht. Liegt die Energie der verwendeten Photonen oberhalb der Rumpfniveaus (*core level*), die Bindungsenergie aber unterhalb der Ionisationsenergie, erfolgen inneratomare Übergänge von Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände. Die damit einhergehende Photonenabsorption lässt somit Rückschlüsse auf die energetische Lage dieser zu. Zusammen mit der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie kann somit ein energieaufgelöstes Bild besetzter und unbesetzter Zustände eines Elements erstellt werden. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie benötigt eine durchstimmbare monochromatisierte Photonenquelle, wie sie nur von einem Synchrotron bereitgestellt werden kann.

### Grundlagen

Röntgenabsorptionsspektroskopie reflektiert die Wechselwirkung von Photon und Material in Abhängigkeit der Energie des eingestrahlt Photons. Makroskopisch kann diese über eine dickenabhängige Dämpfung eines Photonenflusses untersucht, und mittels des Lambert-Beer-Gesetzes (Gl. 5) beschrieben, werden.

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (5)$$

Die Intensität des Photonenstrahls ( $I(x)$ ) nach dem Passieren der Probe ist lediglich von der durchstrahlten Dicke ( $x$ ) und dem Absorptionskoeffizient ( $\mu$ ) abhängig. Der Parameter  $\mu$  spiegelt dabei den energie- und elementspezifischen Wirkungsquerschnitt des Photons mit dem Material wider. Im Mikroskopischen wird die Energie des Photons auf eines der Elektronen im Festkörper übertragen. Ist die Energie der eingestrahlt Photonen größer der Summe aus Bindungsenergie und Auslösearbeit ( $E_{ph} > E_{Bind} + \phi$ ) kommt es zum Photoeffekt (XPS). Ist diese



jedoch geringer, aber größer  $E_{Bind}$  des Rumpfniveaus, kann es zur Anregung von Rumpfelektronen in unbesetzte Energieniveaus unterhalb der Vakuumenergie (Atom) bzw. in antibindende Molekülorbitale kommen (Abb. 3).

Die Intensität der Absorption kann dann mit Hilfe von Fermis Goldener Regel ausgedrückt werden:

$$I_{XAS} \propto |\langle \psi_f | e \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (6)$$

Die Wellenfunktionen von Anfangs- ( $\psi_i$ ) und Endzustand ( $\psi_f$ ) sind darin über den Dipoloperator ( $e \vec{r}$ ) verknüpft. Die Energieerhaltung ist über die  $\delta$ -Funktion gewährleistet. Aufgrund der Photon-Elektron-Wechselwirkung gelten für alle Übergänge die Dipolauswahlregeln. Da die zuvor beschriebene Bestimmung der Absorption für bestimmte Probensysteme zu präparationsstechnischen Herausforderungen führt, wird diese zumeist über Prozesse proportional zur eigentlichen Absorption bestimmt (Elektronenrückfluss (TEY-*Total Electron Yield*, Relaxation unter Aussendung von Photonen (TFY-*Total Fluorescence Yield*)). An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein derart abgebildetes Absorptionsspektrum den elektronischen Zustand des angeregten Systems widerspiegelt. Es kann daher zu Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des Systems kommen, welche zu einer Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper führt [Jugn84]. Mögliche Folgeprozesse der Photonenabsorption sind Deaktivierung über Fluoreszenz oder Auger-Prozesse.

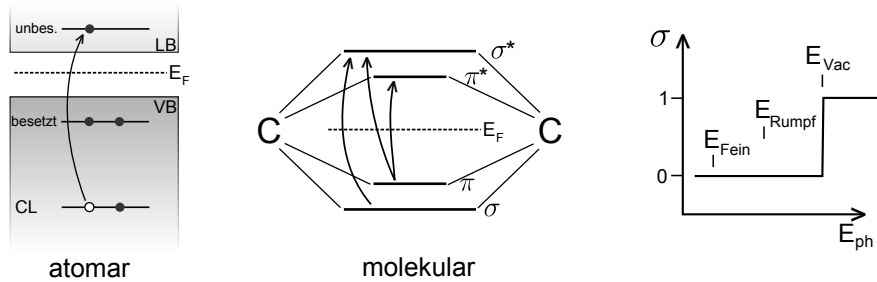


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Absorptionsprozesse am Festkörper (a) und in Molekülen (b). Verlauf der Absorption mit Verlauf des Einsetzens von Feinstrukturen ( $E_{Fein}$ ), Bindungsenergie des Rumpfniveaus ( $E_{Rumpf}$ ) und der Vakuumenergie ( $E_{Vac}$ ) (c)

Ein Beispiel für die Absorption am Atom ist in Abbildung 3a) gegeben. Neben der Absorption in höhere unbesetzte Energieniveaus (z. B.  $Si2p \rightarrow Si3d$ ), welche als resonante Anregungen bezeichnet werden, ist die Absorption in ein Kontinuum an Zuständen denkbar. Dieser wird durch eine Stufenfunktion an der Vakuumenergie Rechnung getragen (Abb. 3c). Die Höhe der Stufenfunktion ist proportional zur Anzahl der entsprechenden Rumpfniveaus (Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel) [Stöh92] und lässt somit Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung des Materials zu. Im Falle der Absorption an Molekülen (Vgl. HOPG) vollziehen sich die Übergänge von bindenden in antibindende Molekülorbitale mit  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Symmetrie. Diese werden als  $\pi^*$ - oder  $\sigma^*$ -Resonanzen bezeichnet.  $\pi^*$ -Resonanzen treten im Allgemeinen unterhalb der Vakuumenergie und, aufgrund ihrer langen Lebensdauer (4fs), als scharfe Signale auf [Stöh92].  $\sigma^*$ -Resonanzen

hingegen weisen eine kürzere Lebensdauer (1fs) und eine damit einhergehende Energieverbreiterung auf und sind oberhalb der Absorptionskante anzutreffen.

## Experimentelle Realisierung und Normierung

Aufgrund der benötigten durchstimmbaren monochromatischen Photonenquelle wurden die vorgestellten Experimente am Elektronenspeicherring Bessy II durchgeführt. Dazu standen zwei unabhängige Endstationen (ASAM, NEXAFS [Beev12]) an der Beamline zur Verfügung. Die in erster Linie für die Durchführung von XPS Messungen konstruierte ASAM-Kammer beinhaltet die Möglichkeit der TEY-Spektroskopie. Dabei wird der zur Probenneutralisation benötigte Strom bei variierender Photonenenergie über ein Picoamperemeter (*Keithley*) ausgelesen. Diese Methode liefert dann sowohl für direkte Photoelektronen als auch Elektronen aus Sekundärprozessen (Auger) Beiträge. Die Informationstiefe liegt bei dieser Messmethode im Bereich von 3-5nm. Tiefeninformationen von mehreren 100nm bzw. von stark aufladenden Proben können über die TFY-Spektroskopie (NEXAFS Kammer) bestimmt werden. Die von der Probe ausgesandten Photonen aus direkter Rekombination können mittels eines Fluoreszenzdetektors der eingestrahnten Photonenenergie gegenübergestellt werden. Zur parallelen Durchführung von TEY- und TFY-Messungen wurde die NEXAFS-Kammer konstruiert und betrieben [Beev12]. Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren wurde die Photonenenergie im Bereich der jeweiligen Resonanzen mit einer Schrittweite von 0,1eV variiert. Die Passenergie ( $E_{Pass}$ ) betrug 50eV und die Integrationszeit pro Messpunkt betrug 1s.

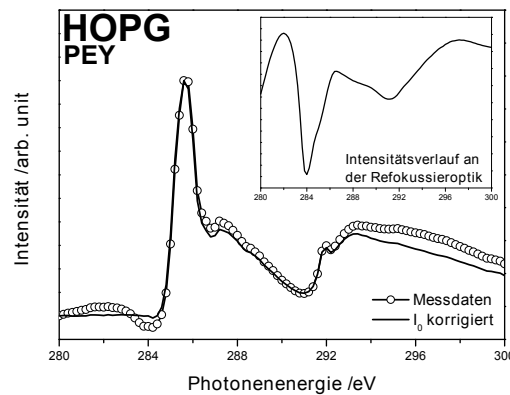


Abbildung 4: Einfluss der Beamlineoptiken auf den Intensitätsverlauf an der Kohlenstoffkante (C1s, Bildausschnitt). Vergleich von gemessenem und  $I_0$  korrigiertem *Partial Electron Yield* (PEY) am HOPG. Deutlich erkennbar ist die Korrektur der Intensitätsmodulation vor der ersten Resonanz ( $\pi^*$ ) bei 285,5eV.

Um den Einfluss von Beamlineartefakten und die Variation des Ringstromes ausgleichen zu können, wurde neben dem Probenstrom auch der Photonenfluss ( $I_0$ ) an der Refokussieroptik aufgenommen. Der Photonenfluss zeigt, vor allem an der C1s-, O1s- und N1s-Kante charakteristische Profile, welche einen deutlichen Einfluss auf Intensität und Form des späteren Spektrums haben. Als Beispiel ist in Abbildung 4 der Intensitätsverlauf an der C1s Kante und dessen Auswirkungen auf das Messspektrum (HOPG) gezeigt. Nach der Spiegelstromkorrektur wurden sämtliche Daten normiert. Dabei wurde das Intensitätsniveau vor der Vakuumabsorptionskante

(unbesetzte Zustände nicht bevölkert) auf 0 und nach dieser (unbesetzte Zustände bevölkert) auf 1 gesetzt (Abbildung 3c).

## 2.4 Resonante Photoelektronenspektroskopie - resPES

Die resonante Photoelektronenspektroskopie (energieaufgelöstes XAS) ist eine auf Synchrotronstrahlung basierende Untersuchungsmethode zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Materialsystemen [Schm05]. Dabei werden die Energie der verwendeten Photonen im Bereich der elementspezifischen Absorptionskanten variiert und Serien von Valenz- bzw. Rumpfniveauspektren aufgenommen.

### Grundlagen

Analog zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) benötigt man zur Realisierung von resPES-Experimenten eine durchstimmbare Photonenquelle. Die Energie der einstrahlenden Photonen wird dabei über den Bereich der elementspezifischen Absorptionskante variiert, sodass resonante Anregungen von Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände erfolgen. Die Relaxation der so angeregten Atome bzw. Moleküle erfolgt analog zur XAS, jedoch wird bei der resPES die kinetische Energie der emittierten Elektronen detektiert, was einen direkten Rückschluss auf die Herkunft ( $E_{Bind}$ ) der jeweiligen Elektronen zulässt und eine Unterscheidung verschiedener Relaxationsprozesse ermöglicht. Als Beispiel sei hier die resonante Anregung eines  $Si2p$  Elektrons im Silizium angeführt:

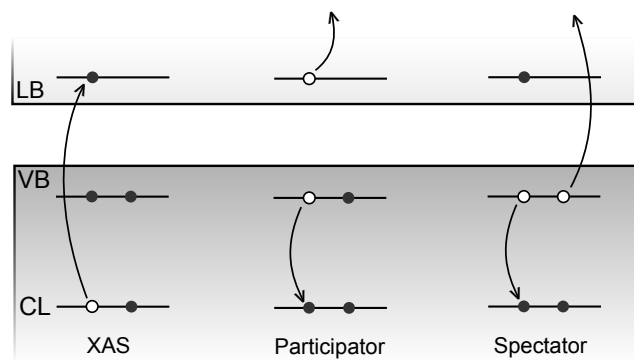


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Folgeprozesse nach resonanter Anregung. Der *Participator*-Zerfall resultiert in einem 1-Loch-Endzustand. Für den *Spectator*-Zerfall ergibt sich ein 2-Loch-Endzustand.

Für das so angeregte System ergeben sich zwei Zerfallskanäle (*Participator*, *Spectator*), welche ausschließlich über Elektronen realisiert werden und in Abbildung 5 veranschaulicht sind. Fluoreszenzeffekte sollen hier wiederum nicht betrachtet werden. Der *Participator*-Zerfall gleicht der direkten Photoemission. Dabei nimmt das zuvor angeregte Elektron aktiv an der Deaktivierung des Systems teil.

Das Loch im Rumpfniveau wird durch eines der Valenzelektronen aufgefüllt, wodurch das im unbesetzten Zustand geparkte Elektron aus dem Festkörper ausgelöst wird. Dies resultiert in einem 1-Loch-Endzustand. Beim *Spectator*-Zerfall hingegen verbleibt das im Absorptionsprozess angeregte Elektron im unbesetzten Niveau.

$$[Ne][2p^6 3s^2 3p^2 3d^0] + h\nu \rightarrow [Ne][2p^5 3s^2 3p^2 3d^0]^{+1} \quad (7)$$

$$[Ne][2p^5 3s^2 3p^2 3d^0]^{+1} \rightarrow [Ne][2p^6 3s^2 3p^1 3d^0] + e^- (Participant) \quad (8)$$

$$[Ne][2p^5 3s^2 3p^2 3d^0]^{+1} \rightarrow [Ne][2p^6 3s^2 3p^0 3d^0]^{+1} + e^- (Spectator) \quad (9)$$

Das Loch im Rumpfniveau wird durch eines der Valenzelektronen aufgefüllt und die frei werdende Energie auf ein zweites übertragen, welche dann nach dessen Emission detektiert werden kann. Dies entspricht einem Coster-Kronig Auger-Zerfall (LMM), welcher in einem 2-Loch-Endzustand resultiert. Aufgrund der konstanten Energiedifferenz zwischen den Valenzelektronen und dem Rumpfniveau weisen die derartig ausgelösten Elektronen eine von der eingestrahlten Photonenenergie unabhängige, konstante kinetische Energie auf. Bei *Participant*-Zerfällen hingegen steigt die kinetische Energie linear mit der verwendeten Photonenenergie. Dies jedoch nur bis die Photonenenergie die Energiedifferenz von Bindungsenergie des Rumpfniveaus und Vakuumniveau überschreitet. Für höhere Photonenenergien kommt es direkt zur Emission der Rumpfelektronen und die nachgeschalteten Deaktivierungsprozesse nehmen keinen Einfluss auf das emittierte Elektron.

## Experimentelle Realisierung, Darstellung und Charakteristika

Grundlage für die Durchführung von resPES-Messungen ist eine, über die elementspezifischen Absorptionskanten, durchstimmbare Photonenquelle. Dies kann durch ein Synchrotron, wie etwa dem BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin realisiert werden. Sowohl die Steuerung des Analysators als auch die des Undulators ist über die Software *Specslab2* realisiert. Unter Verwendung einer von M. Richter [Rich13] geschriebenen Routine erfolgt die Erstellung der Messdateien (*templates*), welche dann von *Specslab2* selbstständig ausgeführt werden können. Der Undulator wird dann für das jeweilige Spektrum auf die gewünschte Photonenenergie gefahren und das Valenz- bzw. Rumpfniveauspektrum aufgenommen. Dabei werden der Photonenfluss ( $I_0$ , Refokussierkammer), der Probenstrom (TEY) und die Photoelektronen parallel von der Software erfasst. Die Erfassung des Spiegelstroms dient der späteren Normierung der Messdaten in Bezug auf die Anzahl der eingestrahlten Photonen. Diese Normierung ist besonders an den C1s und O1s Absorptionskanten von Bedeutung, da die Spiegeloberfläche mit beiden Elementen belegt ist und somit eine charakteristische Variation des Photonenflusses vorliegt.

Nach der Normierung der Daten werden diese als zweidimensionaler Konturplot dargestellt (Abbildung 6). Die Photonenenergie wird auf der Abszisse, die Energie des Ausgangszustandes auf

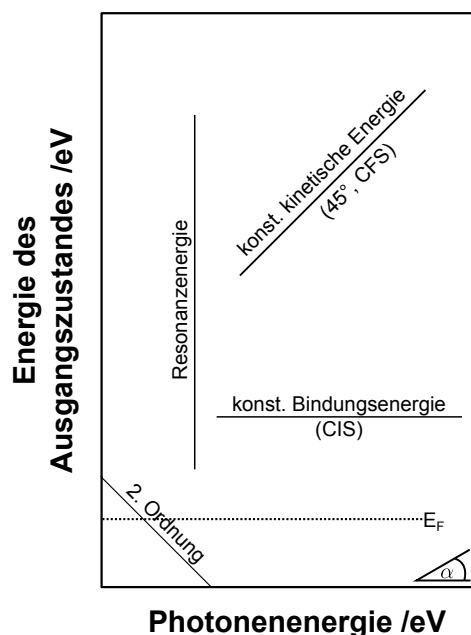


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Komponenten innerhalb eines zweidimensionalen Konturplots (resPES-Karte). Beiträge konstanter Bindungsenergie (Rumpfniveaus/VB-Zustände) treten als Waagerechte auf, Resonanzen (konstante Photonenenergie) zeigen sich als Senkrechte. Beiträge mit konstanter kinetischer Energie (Auger) folgen einem Winkel von  $45^\circ$ .

der Ordinate abgetragen. Intensitäten (Elektronenausbeute) sind über eine Farbskalierung dargestellt. Resonanzen (konstante Photonenenergie ( $E_{ph}$ )) erscheinen in einer derartigen Darstellung als Senkrechte ( $E_{ph}$  const.). Strukturen mit konstanter Bindungsenergie (VB-Zustände, CIS-*Constant Initial State*) erscheinen als Waagerechte. Bei der üblichen äquivalenten Achsen-einteilung für Abszisse und Ordinate zeichnen sich Prozesse konstanter kinetischer Energie (2h Auger) unter einem Winkel von  $45^\circ$  ab. Eine weitere Eigenschaft, welche in den resPES-Karten auftritt, ist der Beitrag von Photonen doppelter Energie (2. Ordnung). Bei diesen verläuft die Resonanz in einem Winkel von  $-45^\circ$ .

Bei Messungen an organischen Materialien ist insbesondere die resonante Anregung der  $C1s$  Kante von Interesse. Dabei wird die Photonenenergie von 280eV bis 300eV durchgestimmt und Valenzbandspektren mit Bindungsenergien von -35eV bis +3eV in Schrittweiten von 0,1eV mit  $E_{Dwell}$  zwischen 0,15s-0,25s und  $E_{pass}$  von 30eV aufgenommen (Vgl. Abbildung 19).

### CIS- & CFS-Spektroskopie - Eigenschaften der Spektren

Die resonante Photoelektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit parallel die Zustandsdichte von besetzten und unbesetzten Zuständen zu bestimmen. Die Dichte der unbesetzten Zustände wird im Allgemeinen mittels der CIS-Spektroskopie abgebildet. Dabei wird die Energieverteilung der Elektronen eines diskreten Energieniveaus in Abhängigkeit der gewählten Photonenenergie aufgenommen. Während die Energie der eingestrahnten Photonen variiert wird, hält man die

Energiedifferenz zwischen einfallenden Photonen und Analysator konstant. Dies impliziert einen unveränderten Anfangszustand der Photoelektronen, sodass der Endzustand des Systems untersucht wird. Ein CIS Spektrum erscheint im resPES Konturplot als Waagerechte. Bei der CFS-Spektroskopie (*Constant Final State*) trägt man, in Abhängigkeit der genutzten Photonenenergie, die Energieverteilung der Photoelektronen beliebiger Ausgangszustände hin zu einem gewählten Endzustand auf. Die Photonenenergie wird variiert, während der Analysator eine konstante kinetische Energie absucht. Ein CFS Spektrum verläuft im resPES Konturplot unter einem Winkel von  $45^\circ$ .

### Messungen entlang der direkten Übergänge an $\Gamma$ -Punkten der Brillouin-Zone

Im Rahmen der Messungen der  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO Proben erfolgte die Aufnahme von Valenzbandspektren bei Photonenenergien, welche direkten Übergängen an  $\Gamma$ -Punkten der Brillouin-Zone (BZ) entsprechen. Hintergrund ist der dort erhöhte Wirkungsquerschnitt ( $\approx \times 2$ ), welcher auf einen engen Photonenenergiebereich ( $\pm 4\text{eV}$ ) beschränkt ist (Vgl. Kap. 5.4). Zur Bestimmung der den Übergängen entsprechenden Photonenenergien wurde sich der Gleichung 10 bedient. Sie entstammt der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (APRES, *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) und beschreibt die senkrechte Komponente des Wellenvektors ( $k_\perp$ ) der emittierten Elektronen. Sie beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen, welche im Falle von Zuständen direkt an der Fermienergie mit der Photonenenergie gleich gesetzt werden kann. Der Winkel  $\Theta$  beschreibt die Abweichung der Emission von der Probennormalen.  $E_0$  beschreibt das innere Potential der Festkörpers (13eV für  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) und  $\Phi$  die Auslösearbeit des Analysators. Gleichung 10 dient der Abschätzung der zu wählenden Photonenenergie und die ermittelten Werte dienen lediglich zur groben Orientierung.

$$k_{i,\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} * \sqrt{E_{kin} * \cos^2\Theta + E_0 + \Phi} \quad (10)$$

Der Erste, mit dem Strahlrohr U49-2/PGM-2 erreichbare Übergang ist der fünfte  $\Gamma$ -Punkt bei einer Photonenenergie von  $E_{ph} = 92,9\text{eV}$ . Experimentell fand sich dieser dann bei 98eV. Für die Einkristalle INO27 und ITO3 wurden der 5.-10.  $\Gamma$ -Punkt vermessen.

## 2.5 Multi-Loch Auger-Zerfälle

Multi-Loch Auger-Zerfälle werden als Zerfallskanäle bei resonanten Anregungen beobachtet. Sie sind ein starkes Indiz für die Existenz lokalisierter Zustände mit hoher Lebensdauer innerhalb der Bandlücke von Materialien. Die verschiedenen Auger-Zerfallskanäle äußern sich durch ihren charakteristischen Anstieg ( $\Delta$ ) im 2D-Konturplot der resonanten Photoemissionsmessungen. Für Winkel ( $\alpha$ ,  $\Delta E_{kin}/\Delta E_{ph}$ , Abb. 6), unter welchen sie in den resPES Daten auftreten, konnte die folgende Gleichung [Rich13] abgeleitet werden:

$$\Delta = \frac{\Delta E_{kin}}{\Delta E_{rh}} = \tan(\alpha) = \cot(\frac{\pi}{2n}) \quad (11)$$

Der Parameter  $n$  beschreibt dabei die Anzahl der Löcher im Endzustand des Systems. Für einen 1-Loch-Endzustand (1h), welcher einem *Participator* entspricht, folgt ein Winkel von  $\alpha = 0^\circ$ . Der Coster-Kronig Auger-Zerfall (2h) verläuft unter einem Winkel von  $\alpha = 45^\circ$ . Kombinierte (multi) Auger-Zerfälle wie Drei- (3h, S+P) bzw. Vier-Loch-Zerfälle (4h, S+S), wie sie im Folgenden beschrieben sind, verlaufen unter  $\alpha = 67,5^\circ$  bzw.  $\alpha = 78,75^\circ$ .

### 3h-Auger-Zerfall

Beim 3h-Auger-Zerfall handelt es sich um eine Kombination aus einem *Spectator*- (S) und einem *Participator*- (P) Zerfall. Er tritt ausschließlich bei resonanten Anregungen auf. Als Voraussetzungen für 3h-Zerfälle ergeben sich die folgenden Bedingungen: (I) Existenz lokalisierter Bandlückenzustände, (II) die Lebensdauer der lokalisierten Zustände übertrifft die des *Spectator*-Zerfalls ( $\tau \gg 2\text{fs}$  [Krau79]), (III) hohe Mobilität und Delokalisation der Valenzelektronen ( $sp^2$ -Hybridisierung) und (IV) eine hohe Dichte an Rumpfniveaulöchern (Auftreten an Resonanz). Die Teilprozesse sind in Abbildung 7 schematisch veranschaulicht.

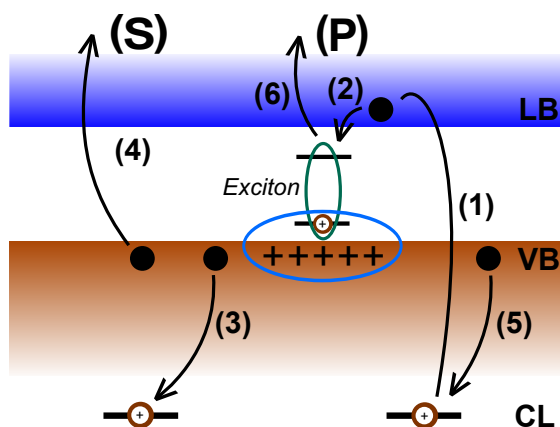


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Teilprozesse beim 3h-Auger-Zerfall. Der Zerfall ist ein kombinierter *Spectator-Participant* (S+P) Zerfall. 3h-Auger Zerfallskanäle verlaufen im 2D resPES-Konturplot unter einem Winkel von  $67,5^\circ$ .

Bei Bestrahlung mit Synchrotronlicht erfolgt die Anregung von Rumpfelektronen in niederenergetische unbesetzte Zustände (Leitungsband, LB) (1). Ein so angeregtes System vollzieht eine

Reihe von Deaktivierungsprozessen. Die negative Ladung des in einen Leitungsbandzustand angeregten Rumpfelektrons bewirkt aufgrund seines Coulomb-Potentials eine Verdrängung von Elektronen im Valenzband. Es kommt lokal zu einer effektiven Ansammlung positiver Ladungen (blau) und somit zur Ausbildung einer Polarisationswolke (Bildung eines Exzitons, grün). Aufgrund der Wechselwirkung des Elektrons im Leitungsband mit den kompensierenden Ladungen im Valenzband, wird dieses in ein effektiv niederes Energieniveau innerhalb der Bandlücke gezwungen (2). Exzitonische-Zustände werden sowohl in Organika als auch in Oxiden beobachtet. Das Energieniveau des Exziton-Elektrons wird gemeinhin als *trap-level* bezeichnet, woraus sich der Begriff *self-trapped Exciton* ableitet. Die Lebensdauer ( $\tau$ ) eines *self-trapped Exciton* liegt im Bereich mehrerer Femtosekunden. Aufgrund der hohen Dichte an Rumpfniveaulöchern (Photonenenergie an der Resonanz) kommt es innerhalb dieser Lebensdauer des Exzitons zu *Spectator*-Zerfällen (Coster-Kronig). Eines der Rumpfniveaulöcher wird durch ein Valenzelektron neutralisiert (3). Zuvor streut dieses jedoch an der Polarisationswolke (blau) des Exziton-Elektrons. Voraussetzung für diese Streuung ist eine Delokalisierung der Valenzbandelektronen. Die Delokalisierung ist durch den Blochwellencharakter der Valenzelektronen gegeben. (3) folgt der Energieübertrag auf ein weiteres Valenzelektron, welches den Festkörper verlässt (4). (1)-(4) werden in der Literatur als *inherent post-collision* Prozesse [Ohno01] geführt. Im Anschluss an den *Spectator*-Zerfall wird das durch die anfängliche Photoanregung (1) erzeugte Loch im Rumpfniveau durch eines der Valenzelektronen neutralisiert (5) und es kommt in dessen Folge zur Vollendung des mit (1) begonnenen *Participant*-Zerfalls. Die Elektronen aus (4) und (6) verlassen, aufgrund der vorhergehenden Streuung des Valenzelektrons (4), kohärent den Festkörper, was in einem größeren Winkel ( $\alpha = 67,5^\circ$ , geringere kinetische Energie) im 2D resPES-Konturplot resultiert.

#### 4h-Auger-Zerfall

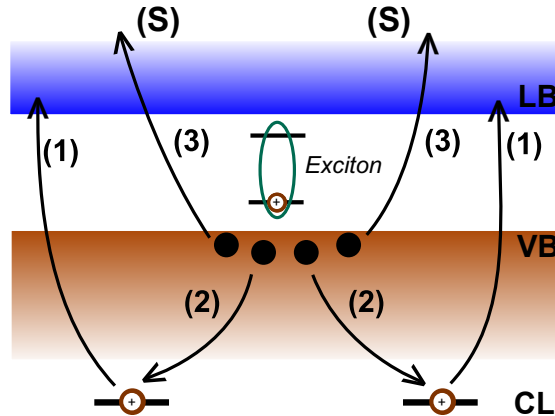


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Subprozesse beim 4h-Auger-Zerfall. Der Zerfall kann als kombinierter *Spectator-Spectator*- (S+S) Zerfall angesehen werden. 4h Auger Zerfallskanäle verlaufen im 2D resPES-Konturplot unter einem Winkel von  $78,75^\circ$ .

4h-Auger-Zerfälle sind das Resultat der Kombination zweier parallel ablaufender *Spectator* (S+S) Zerfälle [Rich14b], welche in einem schmalen Photonenenergiebereich ( $\pm 2\text{eV}$ ) vor und nach der Resonanz auftreten. Ihr Ausgangspunkt ist das Vorhandensein eines *trap-levels* (Vgl. 3h) sowie



mehrerer Rumpfniveaulöcher. Der schematische Ablauf des Zerfalls ist in Abbildung 8 veranschaulicht. Die Löcher im Rumpfniveau werden durch am *trap-level* streuende Valenzelektronen befüllt (2) und die freiwerdende Energie auf weitere Valenzelektronen übertragen. Diese verlassen jedoch nicht direkt den Festkörper sondern streuen zuvor ebenfalls am *trap-level* (3), woraufhin diese an  $E_{kin}$  verlieren. Durch die Streuung der Elektronen am selben *trap-level* verlassen die Valenzelektronen den Festkörper kohärent. Es folgt ein 4-Loch Endzustand. In 2D resPES Konturplots verlaufen derartiger Zerfälle unter einem Winkel von  $\alpha = 78,75^\circ$ .

Neben dem beschriebenen 4h Auger zeichnet sich für Photonenenergien vor der eigentlichen Resonanz ein weiterer Zerfall ab. Dieser äußert sich im 2D Konturplot mit einem negativen Anstieg ( $\alpha = 101,25^\circ$ ). Er spiegelt demnach den 4h Auger an der Resonanz und es kommt zur Ausprägung einer V-förmigen Intensitätsentwicklung am Ansatz der Resonanz (geringe Energie des Ausgangszustandes ( $E_{EA}$ )). Im Folgenden wird dieser Augerzerfall mit -4h bezeichnet. Ein negativer Anstieg bedeutet, dass mit zunehmender Anregungsenergie die kinetische Energie der Auger-Elektronen zunimmt. Voraussetzung für das Auftreten des -4h Augers ist eine Vielzahl von lokalisierten e-h Paaren (*trap level*, kein Blochwellencharakter). Unterschreitet die Photonenenergie den für die Anregung von Rumpfelektronen in unbesetzte Niveaus benötigten Wert, können die angeregten Rumpfelektronen an diesem *trap level* streuen und im Folgenden zerfallen. Die beim Zerfall freiwerdende Energie (0,5eV-1eV) wird auf Elektronen des normalen S+S (4h) Auger-Zerfalls übertragen [Rich14b]. Es kommt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der *Spectator*-Elektronen.



### 3 Grundlagen zur Fano-Interferenz in Festkörpern

Das folgende Kapitel dient der Betrachtung theoretischer Hintergründe zum Auftreten von Fano-Interferenzen in kondensierter Materie. Zu Beginn werden die Grundlagen für Interferenzen bei resonanten Anregungsprozessen (Kramers-Heisenberg-Mechanismus) dargestellt. Dem folgen eine theoretische Beschreibung des Fano-Mechanismus, seiner Parameter und deren Einfluss, Voraussetzungen für dessen Ausprägung sowie eine kurze Diskussion der Grenzen der von Fano aufgestellten Theorie. Im Anschluss wird auf die verwendeten Materialsysteme eingegangen und die zur Interferenz führenden Anregungsmechanismen werden erläutert. Abschließend wird eine Neuordnung der untersuchten Materialsysteme aufgrund der auftretenden Fano-Parameter ( $q$ ) vorgeschlagen und die sich daraus ableitenden Aussagen zum Systemzustand werden formuliert.

#### 3.1 Kramers-Heisenberg Mechanismus

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie gehört zu den am häufigsten genutzten Untersuchungsmethoden in der Physik der kondensierten Materie. Techniken wie die resonante Photoelektronenspektroskopie beruhen dabei immer auf der Interpretation von, den Festkörper verlassenden, Elektronen. Die zugrundeliegenden Anregungs- und Zerfallsprozesse werden mittels des Kramers-Heisenberg Mechanismus (Gl. 12) [Glat09] beschrieben. Ein, im Grundzustand ( $|g\rangle$ ) befindliches, Elektron wird in einen Zwischenzustand ( $|n\rangle$ ) angeregt. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist über den Übergangsoperator  $T_1$  (Dipoloperator) gegeben. Die Lebensdauer des Zwischenzustandes ( $|n\rangle$ ) wiederum über  $\Gamma_n$ . Dieser Zwischenzustand ( $|n\rangle$ ) zerfällt im Anschluss ( $T_2$ ), unter Aussendung eines Elektrons, in den Endzustand ( $|f\rangle$ ).

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T_2|n\rangle \langle n|T_1|g\rangle}{E_g - E_n + \Omega - i\frac{\Gamma_g}{2}} \right|^2 \frac{\Gamma_f/2\pi}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \Gamma_f^2/4} \quad (12)$$

Der Endzustand des Systems kann dabei, in Abhängigkeit der gewählten Photonenenergie, über mehr als einen möglichen Zerfallskanal erreicht werden. Im einfachsten Fall entfällt der Umweg über den Zwischenzustand komplett (direkte Photoemission). Alle weiteren Fälle, mit Anregung über den Zwischenzustand ( $|n\rangle$ ), weisen einen anschließenden *Spectator*- oder *Participator*-Zerfall auf. Aufgrund des Superpositionsprinzips der Quantenmechanik kommt es, wann immer ein Endzustand  $|f\rangle$  auf verschiedenen Pfaden erreicht werden kann, zur Interferenz der emittierten Elektronen.

#### 3.2 Theoretische Grundlagen von Fano-Interferenzen

Interferenzeffekte zwischen Elektronen sind ein in der resonanten Photoelektronenspektroskopie oft beobachtetes Phänomen, werden jedoch in der Ergebnisdiskussion meist vernachlässigt. Die Interferenz der Elektronen äußert sich dabei in charakteristischen Intensitätsprofilen (Abb. 9) zum Beispiel in CIS Spektren. Es war U. Fano [Fano61], der erstmals auf Grundlage experimenteller Daten von Beutler [Beut35], die theoretischen Hintergründe des Phänomens beleuchtete. Nach Fano folgen derartige Intensitätsprofile aus der Wechselwirkung zweier verschiedener Anregungen, welche jedoch zum selben Systemendzustand führen. Zur Beschreibung des Phänomens

fürte Fano die Ionisation von Atomen an und bediente sich dabei des Prinzips der Autoionisation. Für die Ionisation eines Atoms ergeben sich somit zwei mögliche Pfade zum identischen Endzustand: (I) die direkte Emission eines Elektrons ( $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$ ) und (II) der Umweg über den Autoionisationszustand ( $A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$ ). Der Autoionisationszustand ist dabei ein, aus der Photonenabsorption entstandener, angeregter Komplex ( $A^*$ , kurzlebig), welcher durch Autoionisation zerfällt ( $A^+ + e^-$ ). Es liegt somit eine Wechselwirkung zwischen Anregungen aus dem Grundzustand in ein Kontinuum an Zuständen (I) und einer Anregung über ein diskretes Energieniveau ( $A^*$ ) mit anschließendem Zerfall zugrunde (II). Fano zeigte, dass das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten eine Gruppe von Kurven bildet (Gl. 13). Mit E2 wird die Anregung via Autoionisationszustand (diskret) beschrieben, E1 repräsentiert eine ungestörte direkte Anregung in ein Kontinuum.

$$\frac{|\langle \Psi_{E2} | T | i \rangle|^2}{|\langle \Psi_{E1} | T | i \rangle|^2} = \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \quad (13)$$

$$\epsilon = \frac{E - E_f - F}{\Gamma/2} = \frac{E - E^*}{\Gamma/2} \quad (14)$$

Diese Kurven sind Funktionen zweier Terme: zum einen der reduzierten Energie ( $\epsilon$ , Gl. 14), wobei  $E_f$  der energetischen Position des Autoionisationszustandes ( $A^*$ ),  $F$  einer Verschiebung von der Resonanzenergie und  $\Gamma$  der spektralen Breite des Autoionisationszustandes respektive dessen Lebensdauer entsprechen. Im Verlauf dieser Arbeit werden  $E_f - F$  zu  $E^*$  zusammengefasst und als energetische Position eines diskreten Zustandes interpretiert. Der zweite Term ( $q$ , Gl. 15), welcher gemeinhin als Fanoparameter oder Asymmetrie-Parameter bezeichnet wird, prägt das charakteristische Profil der Spektren.

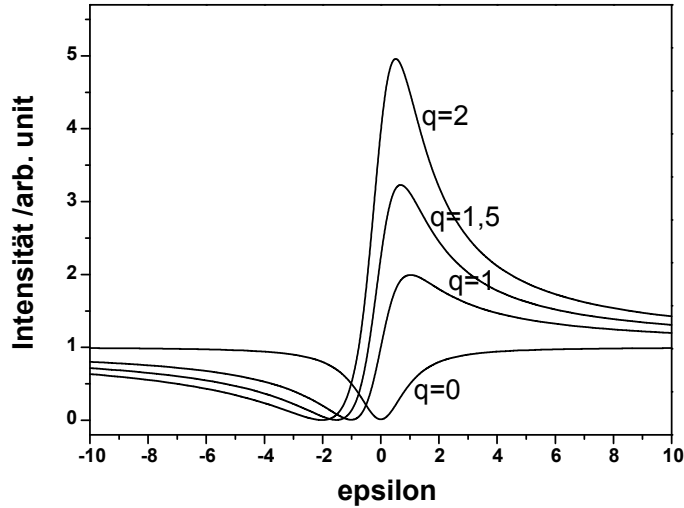


Abbildung 9: Abhängigkeit des Linienprofils vom Fanoparameter  $q$  für Werte zwischen 0 und 2. Im Grenzfall  $|q| = 0$  zeigt sich eine Antiresonanz, für  $|q| \geq 1$  der typische asymmetrische Verlauf. Ein Übergang zum Lorentzprofil erfolgt für  $|q| \gg 1$ .

Die Anregung in den Autoionisationszustand ist durch  $(\Phi | T | i)$  gegeben. Der Einfluss von  $q$  ist in Abbildung 9 für verschiedene Werte gezeigt. Mit Gl. 16 ( $q^2$ ) ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Anregungspfade, welche im Folgenden mit  $\alpha$  &  $\beta$  bezeichnet werden, gegeben.

$$q = \frac{(\Phi | T | i)}{\pi V_{E^*} (\Psi_{E1} | T | i)} \quad (15)$$

$$q^2 = \frac{|(\Phi | T | i)|^2}{(|\Psi_{E1} | T | i)|^2 \delta} = \frac{|\alpha|^2}{|\beta|^2 \delta} \quad (16)$$

Unterteilt werden kann die durch den Fanoparameter aufgespannte Funktionenschar in drei Teilbereiche: (I) liegt  $|q| \approx \infty$  vor, ist die Anregung ins Kontinuum kaum vorhanden und es kommt zur Ausprägung einer Lorentzkurve (Breit-Wigner-Resonanz). Für Werte von  $|q| \approx 1$  (II) treten beide Übergänge auf. Überwiegt eine der beiden (z. B.  $q = 3$ ) zeigt sich das typische asymmetrische Profil. Eine Besonderheit des Fanoprofils ist der Fall  $|q| \approx 0$  (III), in welchem es zur Antiresonanz kommt.

Mit der von U. Fano vorgeschlagenen Interpretation (Gl. 13) konnte das komplexe physikalische Problem der Absorptionsspektroskopie auf wenige Schlüsselparameter reduziert werden. Sie ermöglicht die Beschreibung der Interaktion einzelner Energieniveaus mit einem oder mehreren Kontinua an Zuständen. Sie unterliegt allerdings auch einer Reihe von Einschränkungen. So können ausschließlich einzelne, isolierte Resonanzen beschrieben werden. Zudem vernachlässigt die Theorie langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen. Zeitliche und räumliche Kohärenz müssen gegeben sein, sowie eine hinreichende Be- und Entvölkerung des diskreten Niveaus.

### 3.3 Fanoparameter als Ordnungskriterium

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung von Fanointerferenzen an organischen (Graphenfloken & HOPG) und oxidischen ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO/BiSCO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) Materialsystemen. Allen gemein ist die Existenz diskreter Energieniveaus, welche wiederum die Grundlage für die Interferenz bildet. Die Natur der Energieniveaus unterscheidet sich für die untersuchten Systeme, jedoch können sie durch den selben physikalischen Effekt beschrieben werden.

Die Ausprägung des Interferenzprofils wird maßgeblich durch den Fanoparameter  $q$  bestimmt (Abbildung 9). Er repräsentiert das Verhältnis des Auftretens beider Anregungskanäle ( $\alpha$ ,  $\beta$ , Abbildung 10). Aus ihm können somit Rückschlüsse auf den Grundzustand des Systems, den bevorzugten Anregungskanal sowie die relative Häufigkeit der Besetzung der diskreten Niveaus ( $E^*$ ) gezogen werden.

Nachfolgend wird die vorgenommene Unterteilung der Interferenzprofile anhand ihrer  $q$ -Werte vorgestellt. Es werden die drei Klassen (I)  $q \gg 1$  (Lorentz-Profil), (II)  $q \approx 1$  (charakteristisches Fanoprofil,  $0,7 < q < 10$ ) und (III)  $q \approx 0$  (Antiresonanzfall,  $0 < q < 0,7$ ) unterschieden. Allgemein gilt für alle vorgestellten Systeme, dass die Interferenz zwischen Photoelektronen aus

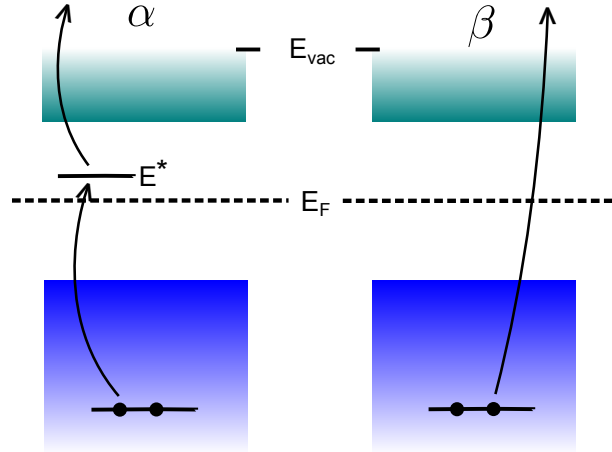


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Anregungspfade bei Photoionisation. Pfad  $\alpha$  zeigt die Ionisation über ein diskretes Energieniveau  $E^*$ . Pfad  $\beta$  veranschaulicht die direkte Photoionisation.

direkter Photoemission ( $\beta$ ) und solchen aus Zerfallsprozessen nach resonanter Anregung ( $\alpha$ ) erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit von  $\alpha$  ist zum einen durch die Anzahl verfügbarer Anregungskanäle, welche zum gleichen Endzustand wie bei der direkten Photoemission führen, gegeben. Zum anderen durch die Verfügbarkeit von diskreten Energieniveaus.

Im Falle der untersuchten Organika zeigen sich Fanointerferenzen entlang des Kohlenstoff  $\sigma$ -Bandes (CIS-17eV). Sie sind auf einen schmalen Photonenenergiebereich (2-3eV) vor der C1s-Resonanz ( $E_{ph} = 285,5\text{eV}$ ) lokalisiert (Abb. 19). Für Photonenenergien im Bereich der Resonanz interferieren die Elektronen aus direkter Photoemission aus dem  $\sigma$ -Band mit Elektronen aus *Participant*-Zerfällen nach resonanter Anregung aus dem C1s-Rumpfniveau. Resultat sind Fanoprofile mit  $q \approx 1$  für HOPG und  $q \approx 0$  für die Graphenflocken (A0-2, A0-4). Für das untersuchte SiO<sub>2</sub> konnte ein, dem HOPG vergleichbarer Wert für den Fano-parameter festgestellt werden. Im CFS-Spektrum des SiO<sub>2</sub> (Abb. 24) bilden die Absorption in unbesetzte Si3s- (diskret) bzw. Si3p-Zustände (bandartig) mit anschließendem *Participant*-Zerfall die Grundlage für Interferenzen. In den untersuchten Kupfersystemen hingegen zeigt sich eine Variation der auftretenden Fano-profile in Abhängigkeit vom Grundzustand (Besetzung der Cu3d-/Cu4s-Niveaus) des Systems. Es werden, bei resonanter Anregung an der Cu2p- bzw. O1s-Kante, auf dem VBM (CIS -3,5eV, Cu3d) Fanointerferenzen mit  $q \approx 0$  (Cu-Metall) über  $q \approx 1$  (CuO) hin zu  $q \gg 10$  (BiSCO) beobachtet. Bei den untersuchten In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ITO Einkristallen wird eine Antiresonanz ( $q \approx 0$ ) entlang des VBM (CIS -4,25eV, O2p) im Bereich der O1s-Resonanz beobachtet. Diese ist wiederum auf den klassischen Fall der Interferenz zwischen Elektronen aus direkter Photoemission und resonanter Anregung zurückzuführen. Im Rahmen der Diskussion der in den verschiedenen Materialsystemen auftretenden Interferenzen konnte eine Korrelation des Fano-parameters mit dem Auftreten verschiedener *multi-hole* Auger-Zerfälle (Kap. 2.5) festgestellt werden. Aus der Form des Interferenzprofils kann daher direkt auf die bei resonanter Anregung bevorzugten Zerfallskanäle (*Participant*/*Spectator*) geschlossen werden.

### 3.4 Fanoprofil Spektrenanpassung

Dieses Unterkapitel dient der Vorstellung der verwendeten Fitprozedur zur Bestimmung der Fanoparameter ( $E^*$ ,  $q$ ,  $\Gamma$ ). Ausgangspunkt der verwendeten Funktion zum Anfitten der Fanoprofile bilden die Gleichungen 17 und 18. Als Software diente das Fitprogram Fityk. Allen gezeigten Fitkurven liegt die Annahme zugrunde, dass die Interferenz lediglich zwischen einem diskreten Energieniveau und einem Kontinuum an Zuständen auftritt.

Ist der Grundzustand der interferierenden Elektronen bekannt, kann der Verlauf des resultierenden Fanoprofils mittels Gl. 17 dargestellt werden.  $q$  entspricht dabei dem Fanoparameter und  $\epsilon$  der Term für die reduzierte Energie, welche durch die Differenz von Photonenenergie und energetischer Position des diskreten Zustandes über dessen spektraler Breite gegeben ist (Gl. 18).

$$I = \frac{(q+\epsilon)^2}{(\epsilon^2+1)} \quad (17)$$

$$\epsilon = \frac{E_{ph}-E^*}{\Gamma/2} = \frac{E_{ph}-(E_1+E_{Gap}-E_2)}{\Gamma/2} \quad (18)$$

Zur Bestimmung der energetischen Position von  $E^*$  wurde diese in die drei Komponenten ( $E_1$ ,  $E_{Gap}$ ,  $E_2$ ) unterteilt.  $E_1$  repräsentiert dabei den Abstand (in eV) zwischen dem Grundzustand der angeregten Elektronen und dem VBM des untersuchten Materials ( $E_{Bind,Rumpf-niveau}$ -VBM). Dieser Abstand wurde jeweils aus den vorliegenden XPS-Messungen bestimmt. Der Term  $E_{Gap}$  entspricht der Bandlücke des Materials. Sie wurde aus der Kombination der jeweiligen XPS- und XAS-Messungen (Vgl. Kap. 5.4) ermittelt, oder der Literatur entnommen. Vervollständigt wird das Bild durch die Energie  $E_2$ , welche dem Abstand (in eV) zwischen LBM und der Position von  $E^*$  entspricht.

Die Anpassung der Messspektren erfolge durch das Fitprogramm Fityk (Version 0.98) [Wojd10]. Dabei handelt es sich um eine *open source software* zur Analyse wissenschaftlicher Messdaten (XPS, Raman, PL). Die oben angeführten Gleichungen konnten als *built-in* Funktionen integriert werden. Komponenten neben dem Fanoprofil wurden, falls nicht anders angegeben, mittels Voigt-Signalen angepasst. Bestimmt wurden jeweils  $E^*$ ,  $q$  sowie  $\Gamma$ .

Es sei an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, dass die Unterteilung von  $E^*$  zu einer linearen Abhängigkeit der energetischen Position selbiger vom ermittelten VBM führt.





## 4 Materialsysteme

Das nachfolgende Kapitel dient der Beschreibung der Materialien und deren Präparation. Neben den grundlegenden physikalischen Eigenschaften werden die ausgewählten Materialien in den wissenschaftlichen Forschungshintergrund eingeordnet.

### 4.1 Graphenbasierte Materialien - HOPG & Graphenflocken

Graphen und seine Modifikationen erfreuten sich im zurückliegenden Jahrzehnt einer nahezu beispiellosen forscherschen Beliebtheit. Auslöser dieses großen Interesses am Graphen war dessen Präparation über die heute bekannte Klebeband-Methode (*scotch-tape*), entwickelt von Geim & Novoselov [Geim08]. Alle vorherig unternommenen Versuche Graphen aus Graphitschichten zu erhalten, beispielsweise durch das Einbringen von Fremdatomen zwischen den einzelnen Atomlagen (*Intercalation*) oder mittels Kratzen/Reiben über verschiedenen Oberflächen (*micromechanical cleavage*), schlugen fehl. Die Schlichtheit und allgegenwärtige Verfügbarkeit der von Geim & Novoselov vorgeschlagenen Methode ermöglichte es einer Vielzahl von Forschungsgruppen die einzigartigen Eigenschaften der „Mutter aller Graphite“ [Geim08] zu untersuchen.

Die Grundstruktur des Graphen ist ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehendes Hexagon (Benzolring), welches den Ausgangspunkt für zusammenhängende Überstrukturen bildet. Ordnen sich die Hexagone als zwei dimensionale Fläche an, führt dies zur bekannten Struktur des Graphen. Gekrümmt bilden sie die Grundlage für Nanotube- (CNT) oder Buckyball- ( $C_{60}$ ) Strukturen. Gestapelt, wobei die einzelnen Atomlagen nur durch schwache Van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden, kennt man sie als Graphit bzw. HOPG.

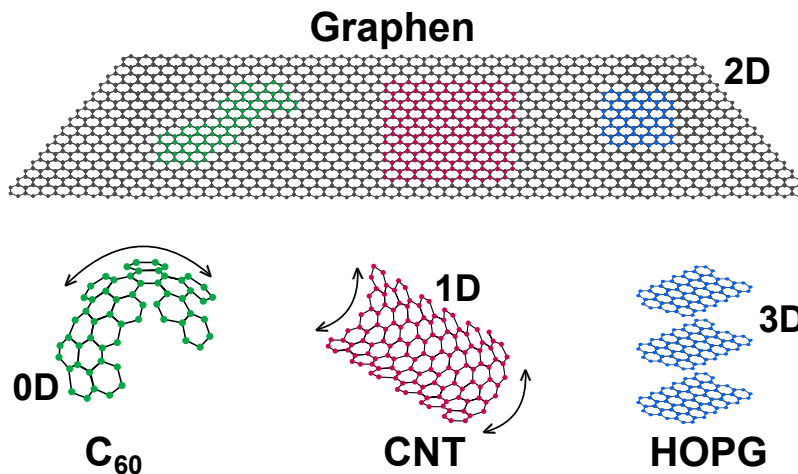


Abbildung 11: Umformungen von Graphen in  $C_{60}$ , CNT (*carbon nanotubes*) und HOPG.

Basis des gesteigerten Interesses am Graphen ist dessen besondere elektronische Struktur, welche sich in seiner Gitterstruktur begründet. Die  $sp^2$ -Hybridisierung zwischen  $s$ - sowie den  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitalen führt zur hexagonal planaren Struktur. Die Robustheit des Graphen folgt aus den  $\sigma$ -Bindungen, welche sich zwischen ebenen  $sp^2$ -Orbitalen ausbilden. Das  $\sigma$ -Band (halb besetzt)

bildet Valenzbandzustände weit unter der Fermienergie aus. Die  $p_z$ -Orbitale hingegen sind senkrecht zur ebenen Struktur angeordnet und bilden das  $\pi$ -Band, welches ebenfalls halb gefüllt ist und für die hohe Leitfähigkeit im Graphen verantwortlich ist.

Die elektronische Bandstruktur des Graphen kann mittels *tight binding* berechnet werden [Sait98] und liefert gute Ergebnisse für die Verteilung der Elektronen im  $\pi$ -Band. Das besetzte  $\pi$ - und das unbesetzte  $\pi^*$ -Band treffen an den  $\vec{K}$  und  $\vec{K}'$ -Punkten des Banddiagramms zusammen. Graphen kann somit als Halbleiter ohne Bandlücke angesehen werden. Dieser Übergangspunkt wird als Dirac-Punkt bezeichnet. Entlang des Dirac-Punktes dispergieren die  $\pi$  und  $\pi^*$ -Bänder linear. Zur Beschreibung der Elektronen wird die Dirac-Gleichung für masselose Fermionen herangezogen. Die Konsequenz dieser Eigenschaften ist eine sehr hohe Mobilität der Elektronen von  $10.000 \frac{cm^2}{Vs}$ . Graphen ist daher ein vielversprechender Kandidat für Anwendungen in der zukünftigen Elektronik.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an präparierten Graphenschichten/flocken liegt immer die Frage nach deren Perfektion. An dieser Stelle seien nur einige der Fragestellungen angeführt wie: (I) das Verhältnis zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung, (II) der Anteil von C-H-Bindungen, (III) die Größe von Graphenflächen sowie (IV) strukturelle Defekte [Robe02]. Im Rahmen dieser Arbeit soll vorrangig die elektronische Struktur graphenartiger Materialien mittels resonanter Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Dazu wurden HOPG sowie Graphenflocken verschiedener Größe und Anzahl von Monolagen untersucht.

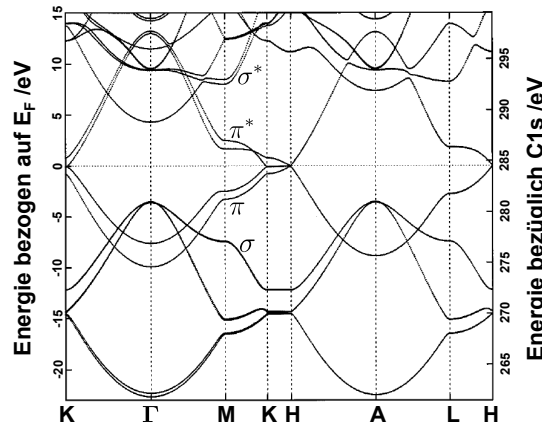


Abbildung 12: Bandschema des HOPG, entnommen aus [Carl99] und erweitert.

HOPG stellt das klassische Modellmaterial für  $sp^2$  hybridisierte Systeme dar. Es besteht aus einer Vielzahl von Monolagen Graphen, welche über nur schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Bindungslänge der Kohlenstoffatome untereinander beträgt  $1,42\text{\AA}$  mit einem Abstand von  $d=3,354\text{\AA}$  zwischen den Graphenlagen. Abbildung 12 zeigt die Bandstruktur des HOPG entnommen und erweitert aus [Carl99]. Erkennbar ist die Aufspaltung des  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bandes entlang der  $\vec{K}\Gamma$  und  $\vec{K}M$  Richtungen. Dies führt zu einer Bandlücke von  $7,9\text{eV}$  am  $\Gamma$ -Punkt und  $4,7\text{eV}$  am M-Punkt.

## Probenpräparation des HOPG und der Graphenflocken (A0-2, A0-4)

### Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG)

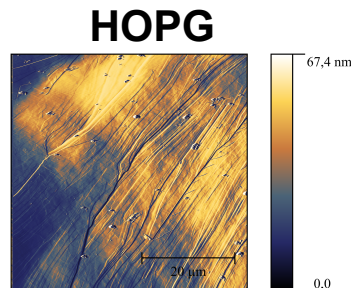


Abbildung 13: AFM Aufnahme des HOPG.

Die HOPG Probe ( $3 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$ ) wurde durch die Firma VEECO bereitgestellt. Abbildung 13 zeigt eine AFM Aufnahme der Probe. Vor dem Einbringen in das Vakuumsystem wurde die Oberfläche der Probe mittels *scotch-tape* Methode [Geim08] mehrfach abgezogen. So konnte eine verunreinigungsfreie Oberfläche präpariert werden.

### Graphenflocken (A0-4, A0-2)

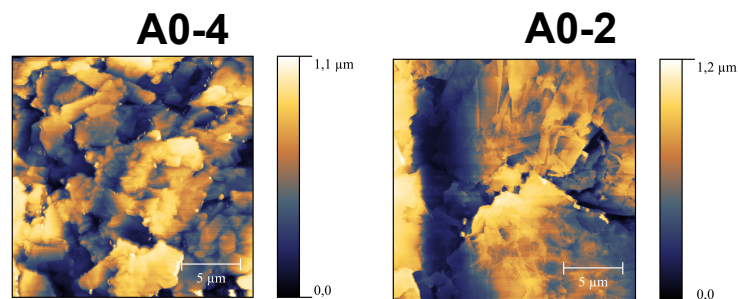


Abbildung 14: AFM Aufnahmen der Graphenflocken A0-4 und A0-2.

Die hier verwendeten beiden Typen Graphenflocken sind käuflich erwerblich bei Graphene Supermarket [Grap14]. Durch den Verkäufer wurden folgende Charakteristika angegeben: A0-4 (Flockendicke: 60nm, Flockengröße:  $3\text{-}7 \mu\text{m}$ ); A0-2 (Flockendicke: 8nm, Flockengröße:  $150\text{-}3000 \text{ nm}$ ). AFM-Aufnahmen beider Flockentypen sind in Abbildung 14 gezeigt. Die für die resPES-Messungen verwendeten Proben wurden vor dem Einbringen in die Messapparatur jeweils 30min bei  $1000^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre getempert um mögliche Verunreinigungen zu entfernen.

## 4.2 Thermisch gewachsene Siliziumoxide

Siliziumoxide treten natürlich sowohl in kristalliner als auch in amorpher Modifikation auf. Für technische Anwendungen sind  $\alpha$ -Quarz und durch thermische Oxidation erzeugtes amorphes  $\text{SiO}_2$  am weitesten verbreitet. Die Hochtemperaturphase ( $\alpha$ -Quarz) besteht aus  $\text{Si-O}_4$  Tetraedern und gehört der Raumgruppe  $\text{P3}_221$  an. Das amorphe  $\text{SiO}_2$  hingegen besitzt keinerlei Fernordnung. Thermisches  $\text{SiO}_2$  wird im Allgemeinen unter Zugabe von Sauerstoff bei  $900^\circ\text{--}1100^\circ$  gewachsen.

Im Rahmen der wissenschaftlichen Arbeiten am Lehrstuhl Angewandte Physik/Sensorik dienen Siliziumoxide als Substrat für das Wachstum von Metalloxiden ( $\text{TiO}_2$  [Tall11],  $\text{HfO}_2$  [Mich13],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) mittels *atomic layer deposition* (ALD).

### MA07

Die Probe ist ein 50nm dickes, thermisch gewachsenes Siliziumoxid auf einem Siliziumsubstrat  $\text{Si}(111)$ . Vor Aufnahme der gezeigten Messdaten wurde die Probe im UHV bei  $400^\circ$  geheizt um mögliche Verunreinigungen zu entfernen [Mass07].

### IHP09

Des Weiteren wurde durch die IHP GmbH (*innovations for high performance*) ein Wafer mit thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) auf p-Si (001) Substrat zur Verfügung gestellt. Die Oxiddicke wurden mit 50nm angegeben. Das Substrat wurde mittels Bor p-dotiert und besitzt einen AlCu-Rückkontakt ( $d = 800\text{nm}$ ). Der spezifische Widerstand wurde mit  $5\text{--}22\Omega\text{cm}$  angegeben.

### 4.3 Kupfer und Kupferoxidverbindungen

Bei den untersuchten kupferbasierten Systemen handelt es sich um ein Cu-Metall, welches durch Aufdampfen im Vakuum präpariert wurde. Nach den Untersuchungen an Selbigem wurde es an Atmosphäre oxidiert und wiederum als CuO vermessen. Neben beiden Kupferproben wurde durch die Arbeitsgruppe um Prof. Manzke (HU Berlin) eine Probe BiSCO bereitgestellt. BiSCO gehört zur Familie (BSCCO) der Hochtemperatursupraleiter (HTSCs), welche erstmals durch Maeda et al. [Maed88] synthetisiert wurden. Sie besitzen eine Sprungtemperatur ( $T_C$ ) oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff (77K), was deren Verwendung sehr viel kostengünstiger und somit interessant für breite technische Anwendungen macht. Die höchste Sprungtemperatur der BSCCO-Systeme liegt bei  $T_C = 110\text{K}$  für  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (BSCCO-2223), welches jedoch auch am schwersten zu synthetisieren ist. Das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (2201) besitzt die geringste Sprungtemperatur unter den BSCCO. Es tritt in der Raumgruppe Ama2 auf und ist schematisch in Abbildung 15 dargestellt. Folgt man der von Shaked et al. [Shak94] vorgeschlagenen Notation, kann die Struktur mittels einer vierstelligen Zahl angegeben werden. Die erste Nummer gibt dabei die Anzahl der die  $\text{CuO}_2$ -Blöcke isolierenden Lagen an. Diese werden durch schwere Elemente wie Bi, Hg, Ti, Pb gestellt. Die zweite Nummer bezieht sich auf die Anzahl der Trennschichten zwischen identischen  $\text{CuO}_2$ -Blöcken. Diese Schichten werden durch Kationen wie Sr und La besetzt. Die dritte Zahl gibt die Trennschichten zwischen Cu- oder  $\text{O}_2$ -Schichten innerhalb eines leitenden Blockes wieder (gefüllt mit Kationen wie Ca). Die letzte Nummer gibt die Anzahl der leitenden Kupferblöcke. Für die untersuchte BiSCO Probe folgt somit die Bezeichnung BSCCO (2201).

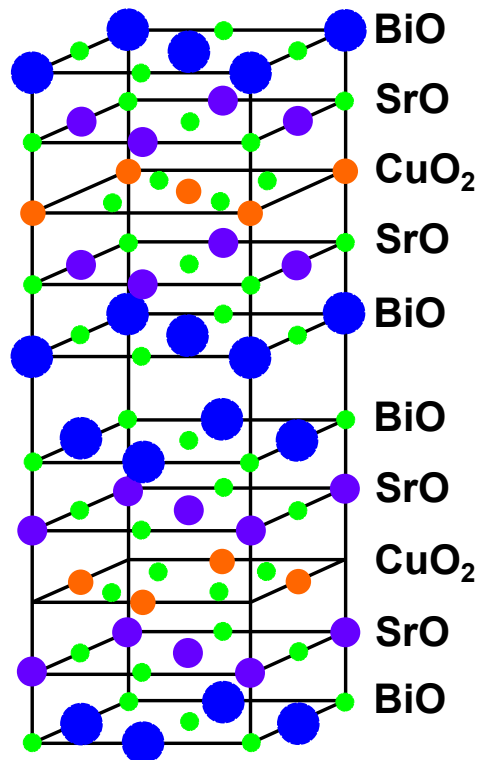


Abbildung 15: Kristallstruktur des BiSCO (BSCCO-2201).

## 4.4 Transparente leitfähige Oxide (TCOs)

Transparent leitfähige Oxide (TCOs, *transparent conducting oxides*) vereinen hohe elektrische Leitfähigkeit mit optischer Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichtes. Dies ist insofern ungewöhnlich, als das Oxide aufgrund ihrer Bandlücke von mehr als 3eV, allgemein als Isolatoren gelten. Zu ihren Vertretern gehören die Oxide der dritten Haupt- sowie zweiten Nebengruppe ( $\text{In}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ). TCOs weisen typischerweise eine Ladungsträgerkonzentration von  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  bis hin zu  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  auf. Sie sind n-Typ dotierbar wobei das Metall Kation durch ein Element der nächst höheren Hauptgruppe ersetzt wird. Der wohl bekannteste Vertreter der TCOs ist das Indium-Zinn-Oxid (ITO). Dabei werden zwischen 2%<sub>wt</sub> und 10%<sub>wt</sub> des  $\text{In}_2\text{O}_3$  durch  $\text{SnO}_2$  ersetzt. Die optische Transparenz der TCOs beruht wiederum auf der Bandlücke von etwa 3eV. Durch die Kombination ihrer Eigenschaften finden TCOs in weiten Bereichen der Elektronik (Flachbildschirme, organischen Leuchtdioden (OLEDs)) sowie für Solarzellen Anwendung. Hergestellt werden sie meist über Sputterprozesse (dünne Schichten) [Körb10] oder mittels CVT (*chemical vapor transport*, Einkristalle) [Sche12]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich zum einen um  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle (INO27, INO25, CT4), welche am Institut für Kristallzüchtung Berlin (IKZ) bzw. der Humboldt-Universität zu Berlin (HU Berlin) mittels Czochralski-Verfahren (INO25, INO27) oder CVT (CT4, ITO3) gezüchtet wurden. Zum anderen stand eine Probe mit 2%-igem Zinnanteil im Indiumoxideinkristall (ITO3), ebenfalls von der HU-Berlin gezüchtet, für die Untersuchungen zur Verfügung.

### Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )

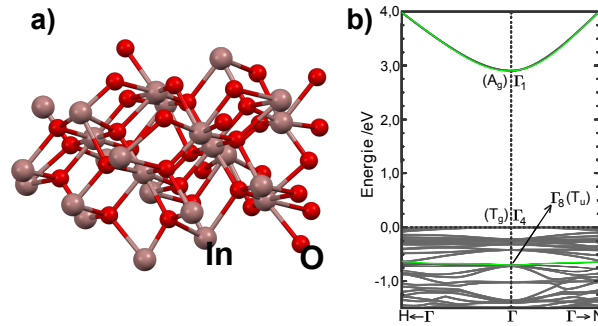


Abbildung 16: Reduzierte Einheitszelle a) und Bandstruktur des  $\text{In}_2\text{O}_3$  b). Die Bandstruktur ist [Wals08] entnommen.

$\text{In}_2\text{O}_3$  kristallisiert in kubischer Bixbyite-Struktur und gehört der Raumgruppe Ia/ $\bar{3}$  an. Folgt man der Notation nach Wyckoff ergeben sich in der Bixbyite-Struktur zwei nichtäquivalente kationische Gitterplätze der In-Atome (In-b und In-d), welche jedoch beide sechsfach mit Sauerstoff koordiniert sind. In-b Atome weisen zwei Sauerstofffehlstellen entlang der Flächendiagonalen auf. Für In-d Atome hingegen liegen diese entlang der Raumdiagonalen, woraus sich drei verschiedene Abstände zu den umliegenden Sauerstoffatomen ergeben [Sche12][Haeb13]. Die Einheitszelle des  $\text{In}_2\text{O}_3$  besteht somit aus insgesamt 80 Atomen mit einer Gitterkonstante von  $a = 10,117\text{\AA}$  und ist reduziert in Abbildung 16a dargestellt. Typische Ladungsträgerkonzentration von Indiumoxid liegen im Bereich von  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ .

Die erste experimentelle Bestimmung der Bandlücke des  $\text{In}_2\text{O}_3$  erfolgte bereits in den 70iger Jahren durch Weiher & Lev [Weih66]. Durch Transmissionsmessungen an aus der Gasphase gezüchteten Kristallen konnte eine starke Absorption im Bereich von 3,75eV ermittelt werden, welche dem direkten Übergang vom Valenz- (VB) zum Leitungsband (LB) zugeschrieben wird. Neben der starken (3,75eV) konnte eine weitere, deutlich schwächer ausgeprägte, Absorption bei 2,62eV beobachtet werden. Trotz dieses indirekten Übergangs (2,62eV) wird die Bandlücke des  $\text{In}_2\text{O}_3$  weitestgehend mit 3,7eV in der Literatur zitiert. Hinreichend detaillierte Betrachtungen theoretischer Natur wurden durch Walsh et al. [Wals08] und Körber et al. [Körb10] mittels DFT-Rechnungen vorgenommen (Abb. 16b). Sie konnten herausstellen, dass sich das Valenzband aus vier Komponenten (I-IV) zusammensetzt. Das VBM (I) besitzt dabei hauptsächlich  $\text{O}2p$ - (90%) Charakter und nur geringen  $\text{In}4d$ -Charakter ( $\Gamma_4$ ,  $T_g$  Symmetrie). Die Komponenten II & III sind von  $\text{O}2p$ - und  $\text{In}5p$ - Zuständen geprägt, während IV  $\text{O}2p$ - (62%) und  $\text{In}5s$ - (38%) Charakter aufweist. Im LBM hingegen liegt eine Mischung aus  $\text{In}5s$ - und  $\text{O}2s$ -Zuständen vor ( $\Gamma_1$ ,  $A_g$  Symmetrie). Aus Symmetriebetrachtungen (Inversionszentrum in Bixbyiter-Strukturen, Dipoloperator mit gerader Parität) resultiert ein verschwindendes Matrixelement für optische Übergänge zwischen VBM und LBM am  $\Gamma$ -Punkt. Beiträge zur Absorption ( $\Gamma_4$ - $\Gamma_1$ ) sind äußerst schwach ausgeprägt und lediglich unter dem Vorhandensein von Gitterschwingungen (Unterbrechung der lokalen Symmetrie) möglich. Optische Übergänge mit nicht verschwindendem Matrixelement existieren erst für Wellenfunktionen tiefer im Valenzband (0,81eV unterhalb des VBM). Dort weisen die Wellenfunktionen am  $\Gamma$ -Punkt hinreichenden  $p$ -Charakter auf ( $\Gamma_8$ ,  $T_u$  Symmetrie) und die zu erwartende Absorption ( $\Gamma_8$ - $\Gamma_1$ ) ist um einen Faktor 100 größer als für den direkten Übergang von VBM zum LBM. Folglich ergibt sich eine Bandlücke des  $\text{In}_2\text{O}_3$  von 2,9eV und eine optische Bandlücke von 3,7eV.

### Indium-Zinn-Oxid (ITO)

Zinn (n-) beigemischtes Indiumoxid (ITO) liegt analog zum reinen  $\text{In}_2\text{O}_3$  in kubisch-bixbyiter Struktur vor. Durch den Austausch von  $\text{In}^{3+}$ -Atomen mit Zinn bilden sich zwei Zwischengitterplätzen, in denen Zinn entweder als  $\text{SnO}$  (2+) oder  $\text{SnO}_2$  (4+) vorliegt, aus. Die Anzahl der in der Einheitszelle befindlichen Atome bleibt konstant und auch die Gitterkonstante ist mit  $a=10,012\text{\AA}$  vergleichbar. Bei einer Zugabe von 10%<sub>wt</sub> Sn verringert sich jedoch der Anteil von Sauerstoffleerstellen auf etwa 22% (25% bei  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Entscheidenden Einfluss hat die Art der Sn-Zentren ebenfalls auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials [Köni08]. So wirken  $\text{Sn}^{2+}$ -Zentren als Elektronenakzeptor, wohingegen  $\text{Sn}^{4+}$ -Zentren als Elektronendonator fungieren. Als Summe über beide Effekte ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von etwa  $10^{21}\text{cm}^{-3}$ . Die elektronische Struktur zeigt ebenfalls eine Analogie zum undotierten  $\text{In}_2\text{O}_3$  und wurde von Körber et al. [Körb10] für 3,1%-iges ITO mittels DFT-Berechnungen untersucht. Im Valenzband spiegelt sich die Dotierung in einer fünften (V) Komponente bei höherer Bindungsenergie wider, welche  $\text{Sn}5s$  Charakter aufweist.

## Probenpräparation der Einkristalle

Für die vermessenen Einkristalle wurden durch Voruntersuchungen der Institute, an welchen sie gezüchtet wurden, die folgenden Parameter festgestellt.

### **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristalle**

#### INO27

Der Kristall wurde nach dem Wachsen für 40h bei 1000°C getempert. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt  $3,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 0,0183 \Omega \text{ cm}$ .

#### INO25

Für den Kristall wurden die folgenden Parameter bestimmt: Ladungsträgerkonzentration  $2,09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , spezifischer Widerstand  $\rho = 0,1815 \Omega \text{ cm}$  und Mobilität  $\mu = 164 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

#### CT4

Der Kristall wurde nicht getempert. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt  $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 0,0183 \Omega \text{ cm}$ .

### **Indium-Zinn-Oxid Einkristall**

#### ITO3

Bei dieser Probe gab es keine Angaben zur Ladungsträgerkonzentration. Der spezifische Widerstand beträgt  $\rho = 0,0028 \Omega \text{ cm}$ .

Die durch die HU Berlin und das IKZ Berlin bereitgestellten Einkristalle ( $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) wurden jeweils mittels Silberleitkleber in einen Stempel eingeklebt. Der Silberleitkleber dient der Bereitstellung eines ohmschen Kontaktes, welcher ein Aufladen der Probe unter Synchrotronstrahlung unterbindet. Auf der Oberseite des Kristalls wurde, ebenfalls mittels Silberleitkleber, ein Spalthebel aus Aluminium angebracht. Der so präparierte Stempel wurde in einen eigens konstruierten Probenträger eingeschraubt, wodurch die Position der Proben millimetergenau bekannt war. Nach dem Transfer in das Vakuumsystem (ASAM Kammer) erfolgte die Spaltung der Kristalle ( $p < 2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ ). Eine Spaltung unter UHV Bedingungen dient der Vermeidung von Kontaminationen. Nach einer optischen Kontrolle der erfolgreichen Spaltung wurden die Proben zur Messposition transferiert.



## 4.5 Hafniumoxid

Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) wird, aufgrund seiner hohen dielektrischen Konstante ( $k = 16 - 45$ ), seit einigen Jahren in der Halbleiterindustrie als Ersatz für  $\text{SiO}_2$  ( $k = 3,9$ ) als Gateoxid verwendet. Es existieren drei Phasen des Hafniumoxides, wovon ausschließlich die monokline (Baddeleyite) Struktur bei Raumtemperatur stabil ist. Sie gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Dabei sind die Hf-Atome siebenfach koordiniert und die beiden (nichtäquivalenten) O-Atome jeweils drei respektive vierfach koordiniert. In Abbildung 17 ist die reduzierte Einheitszelle dargestellt. Berechnungen der Bandstruktur mittels Vielteilchen-Störungstheorie mit GW-Näherung erfolgten durch Jiang et al. [Jian10]. Die gefundene theoretische Bandlücke von 5,78eV weicht teilweise stark von den experimentell ermittelten Werten (5,1eV [Toyo04]; 5,9eV [Chey07]) ab. Eine Zuordnung der Zustände in Valenz- und Leitungsband wurde durch Perevalov et al. [Pere07] gegeben. Demnach besteht das Valenzband vorwiegend aus  $\text{O}2p$ - mit geringen Anteilen von  $\text{Hf}5d$ -Zuständen. Das Leitungsband setzt sich großteils aus  $\text{Hf}5d$ - gemischt mit  $\text{O}2p$ -Zuständen zusammen.

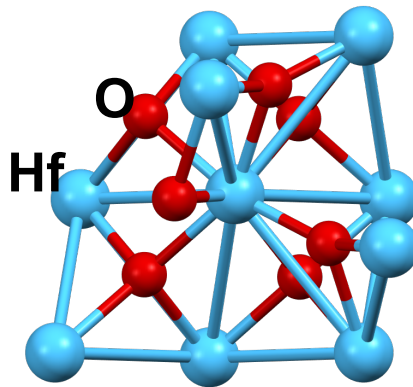


Abbildung 17: Reduzierte Einheitszelle des  $\text{HfO}_2$  in monokliner Struktur.

Bei dem in Rahmen dieser Arbeit gezeigten  $\text{HfO}_2$  handelt es sich um eine mittels ALD gewachsene 5nm dicke Schicht auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat ( $\text{HfO}_2\text{R}$ ). Diese wurde von M. Michling [Mich13] präpariert und am BESSY II Berlin vermessen.



## 5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der XPS-, XAS- und resPES-Messungen an den untersuchten Materialsystemen präsentiert, beginnend mit den Untersuchungen am HOPG und den Graphenfloeken (A0-4, A0-2). Nach den Rumpfniveaus werden die 2D Konturplots der drei Proben und die vorgenommenen Anpassungen der Fanointerferenzen vorgestellt. Dem folgen die XPS- und XAS-Ergebnisse der Siliziumoxide MA07 und IHP09. Im Anschluss werden die Resultate der resPES Messungen (CIS @ Cu3p) an der Cu- und O-Kante für das Kupfermetall (Cu-Metall) und die Kupferoxide (CuO, BiSCO) gezeigt. Abgeschlossen wird das Kapitel mit den Untersuchungen an den  $\text{In}_2\text{O}_3$  (INO25, INO27, CT4) und ITO (ITO3) Einkristallen. Dazu werden ebenfalls die XPS- und XAS- sowie die resPES-Daten von INO25 dargestellt.

### 5.1 Spektroskopische Untersuchungen an graphenbasierten Materialien

Im nachfolgenden Unterkapitel werden die XPS- und resPES-Untersuchungen an HOPG und an Graphenfloeken vom Typ A0-4 und A0-2 vorgestellt. Im Anschluss werden die im Bereich der Bindungsenergien des  $\sigma$ -Bandes ( $E_{\text{Bind}} = -17\text{eV}$ ) auftretenden Fanointerferenzen dargestellt. Die Anpassung der Fanoprofile sowie ein Vergleich der resultierenden Parameter werden ebenfalls vorgestellt.

#### 5.1.1 Rumpfniveauspektren - HOPG und Graphenfloeken

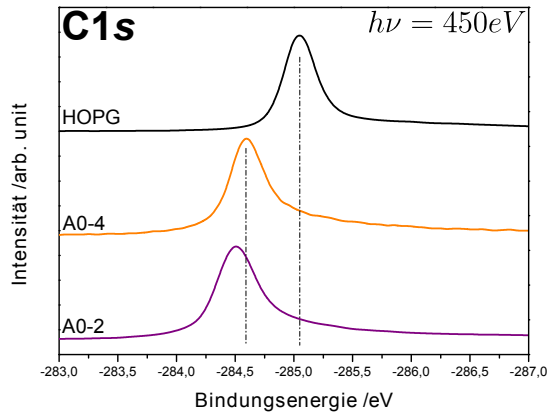


Abbildung 18: Vergleich der C1s-Rumpfniveauspektren von HOPG und der Graphenfloeken vom Typ A0-4 und A0-2, aufgenommen bei 450eV Photonenenergie.

Im Vorfeld der resPES-Untersuchungen am HOPG sowie den Graphenfloeken vom Typ A0-4 und A0-2 erfolgte die Aufnahme derer C1s-Rumpfniveauspektren. Abbildung 18 zeigt den Vergleich dieser, aufgenommen bei 450eV Photonenenergie. Alle drei Spektren bestehen aus einem einzelnen Signal, welches mittels Doniach-Sunjc Profil [Ouer10] angefitet werden konnte. Die Verwendung von Doniach-Sunjc Profilen begründet sich in den erwarteten metallischen Eigenschaften (hohe Leitfähigkeit) der Graphenfloeken. Die durch die Anpassungen erhaltenen

	$E_{Bind}(eV)$	FWHM (meV)	$\alpha$
HOPG	285,0	235	0,058
A0-4	284,6	303	0,060
A0-2	284,5	325	0,090

Tabelle 1: Vergleich von Bindungsenergien, Halbwertsbreite und Asymmetriefaktor ( $\alpha$ ) von HOPG und Graphenflocken A0-4 & A0-2, entnommen aus dem Doniach-Sunjic-Profilen der Rumpfniveauspektren in Abbildung 18.

Parameter der Spektren sind vergleichend in Tabelle 1 angeführt. Es zeigt sich eine leichte Verschiebung (0,4eV-0,5eV) der Bindungsenergie zu geringeren Werten des HOPG im Vgl. zum qualitativ höherwertigen Graphen. Gleichmaßen erhöhten sich die Halbwertsbreite und der Asymmetriefaktor  $\alpha$ . Eine Zunahme von  $\alpha$  lässt auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit und somit eine bessere Qualität des Graphens schließen (Vgl. Kap. 4.1).

### 5.1.2 resPES Ergebnisse - HOPG und Graphenflocken

Der nachstehende Abschnitt beinhaltet die Darstellung der Ergebnisse der resonanten Photoelektronenspektroskopie am HOPG sowie den Graphenflocken vom Typ A0-4 & A0-2, beginnend mit dem in Abbildung 19 gezeigten 2D Konturplot für das HOPG. Im resPES-Diagramm ist der farblich aufgeschlüsselte Intensitätsverlauf an der Kohlenstoff C1s-Kante gezeigt. Eine detaillierte Betrachtung ermöglicht die Zuordnung der Bestandteile des Spektrums. Besonders hervor sticht die erste starke Resonanz ( $R_1$ ) bei 285,5eV, welche den ersten unbesetzten Zuständen zugeschrieben werden kann. Sie bilden das  $\pi^*$ -Band [Carl95]. Begleitet wird dieses durch ein um 2eV verschobenes Signal, welches die Lage einer Polaronresonanz am  $\Gamma$ -Punkt widerspiegelt. Bei 292eV Photonenenergie tritt eine weitere Resonanz ( $R_2$ ), zugehörig dem  $\sigma^*$ -Band, auf. Sie ist schwächer ausgeprägt und markiert zudem den Verlaufsbeginn des Coster-Kronig C-KLL Augers ( $E_{kin} = 267eV$ ). Dieser verläuft unter einem Winkel von  $45^\circ$  und ist klar durch die parallel verlaufenden Niveaulinien erkennbar. Neben den beschriebenen Resonanzen zeigt sich im Bereich von -15eV bis -21eV (Bindungsenergie des  $\sigma$ -Bandes) eine Variation des Intensitätsprofils (Antiresonanz) entlang der Photonenenergieachse (CIS-Spektrum). Einem lokalen Maximum bei 282eV folgt ein Intensitätseinbruch direkt vor der  $\pi^*$ -Resonanz. Dieser charakteristische Bereich ist vergrößert in Abbildung 20a dargestellt. Sein Verlauf konnte mittels eines Fanoresonanzprofils angepasst werden. Nicht unerwähnt bleiben soll der Beitrag durch Photonenenergien 2. Ordnung, welche sich in dem mit  $-45^\circ$  verlaufenden Signal im linken unteren Teil der Darstellung äußern. Auch wurden durch M. Richter [Rich13][Rich14a] eine Reihe komplexer Auger-Zerfälle (3h/4h) am HOPG und für Monolagen (ML) Graphen auf verschiedensten Substraten diskutiert.

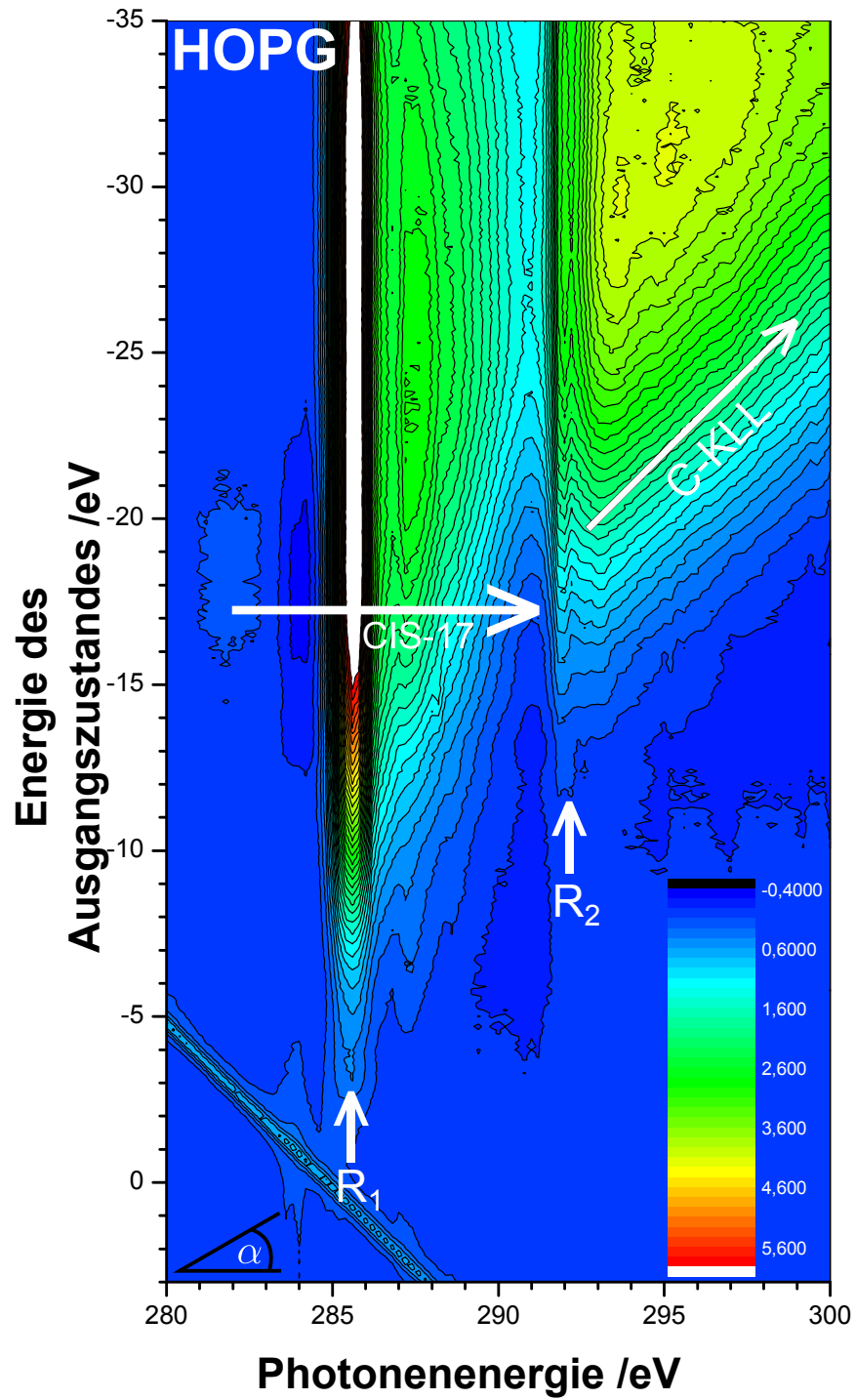


Abbildung 19: 2D Konturplot des HOPG im Bereich der C1s-Kante. Markiert sind die Resonanzen  $R_1$  und  $R_2$ , welche den  $\pi^*$ - bzw.  $\sigma^*$ -Bändern zugeordnet werden können. Des Weiteren sind der Verlauf des C-KLL Augers sowie des CIS -17eV Spektrums, welches ein Fanointerferenzprofil aufweist, markiert.

Eine vergrößerte Darstellung der, dem  $\pi^*$ -Band vorgelagerten, Antiresonanz ist in Abbildung 20a veranschaulicht. Es zeigt den Einbruch der Intensität bei 284eV Photonenenergie, welche ausschließlich in einem schmalen Fenster ( $\pm 3\text{eV}$ ) um die Bindungsenergie des  $\sigma$ -Bandes ( $E_{\text{Bind}} = -17\text{eV}$  am M-Punkt, [Carl95]) dargestellt. In Abbildung 20b sind vergleichend zwei CIS-Spektren ( $-24\text{eV}$ ,  $-17\text{eV}$ ) angeführt. Beiden Spektren gemein sind die Resonanz bei 285,5eV ( $\pi_1^*$ ) sowie das begleitende, schwächer ausgeprägte, zweite Signal  $\pi_2^*$ . Im Ansatz der  $\pi^*$ -Resonanz wird jedoch die Variation der Intensität am  $\sigma$ -Band sichtbar. Das CIS  $-17\text{eV}$ -Spektrum konnte mittels eines Fanoresonanzprofils sowie zweier Voigt-Signale für  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$  gefittet werden. Grundlage für die Berechnung des Fanoprofils bot das von Carlisle et al. [Carl95] vermessene Banddiagramm des HOPG. Die Anregung erfolgte dabei am M-Punkt, an welchem eine Bandlücke von 4,7eV vorliegt. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 2 zusammengetragen. Aus den Parametern des Fanoprofils geht die Existenz eines diskreten Energieniveaus ( $E^*$ ) 40meV (285,04eV) oberhalb der Fermienergie ( $E_F$ ) bzw. nahezu 2eV unterhalb des Leitungsbandes (am M-Punkt) hervor. Das Verhältnis zwischen direkter Photoemission und einer indirekten Anregung über das diskrete Energieniveau ( $E^*$ ) spiegelt sich im Quadrat des Fanoparameters ( $q$ ) wider. Dieser liegt für das gefittete Spektrum bei  $q = 0,95$ , beide Übergänge sind mit vergleichbarer Intensität vertreten. Die Lebensdauer der angeregten Elektronen im zuvor unbesetzten Niveau kann über die spektrale Breite ( $\Gamma$ ) von  $E^*$  abgeschätzt werden und liegt bei  $\tau=0,6\text{fs}$ .

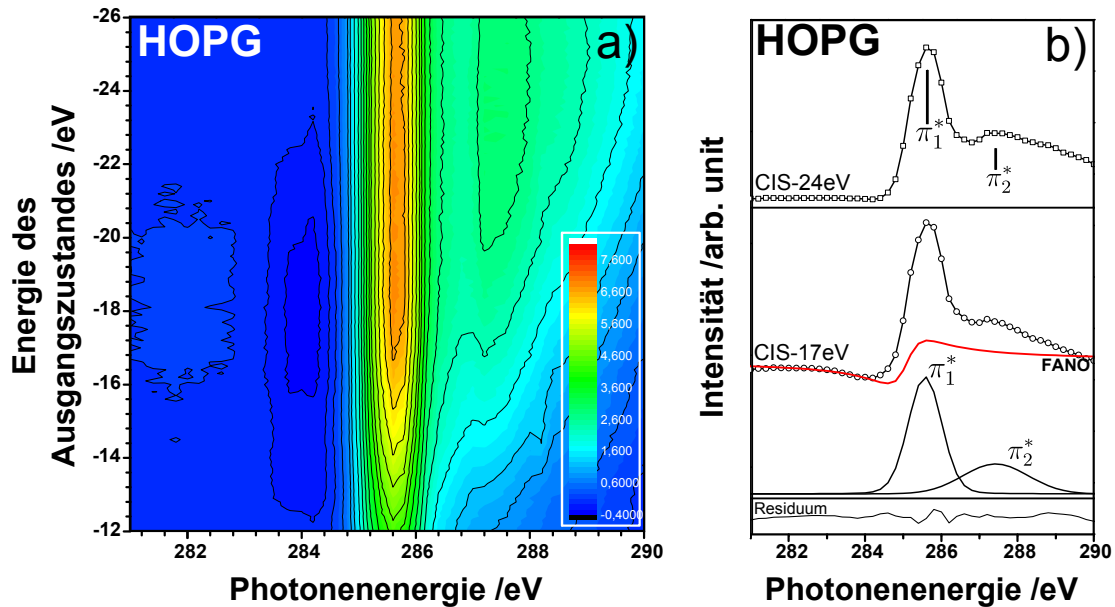


Abbildung 20: Detailspektrum des Bereichs um das  $\sigma$ -Band (a) aus Abbildung 19 sowie CIS Spektren für  $-24\text{eV}$  und  $-17\text{eV}$  Energie des Ausgangszustandes (b). Das untere Spektrum in b) zeigt den Anteil der verwendeten Voigt-Signale am CIS  $-17\text{eV}$  Spektrum. Zusätzlich ist das Fanoprofil in rot gezeigt.

Neben dem Anteil der Fanoresonanz am CIS -17 Spektrum sind  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$  durch Voigt-Signale repräsentiert. Das  $\pi_1^*$ -Signal, welches dem Übergang von  $C1s$ -Rumpfelektronen in das erste unbesetzte  $\pi^*$ -Band entspricht, befindet sich übereinstimmend mit [Medj09] bei 285,6eV. Durch eine Zerlegung des Signals (FWHM = 0,95eV) in Gauss- und Lorentz-Anteil lässt sich die Lebensdauer des Lochs im Rumpfniveau abschätzen, welche mit 3fs einen typischen Wert liefert [Föhl06]. Eine ähnliche Abschätzung ist für das zweite Signal nicht sinnvoll, da dies eine starke Variation für verschiedenen Energien der Ausgangszustände zeigt.

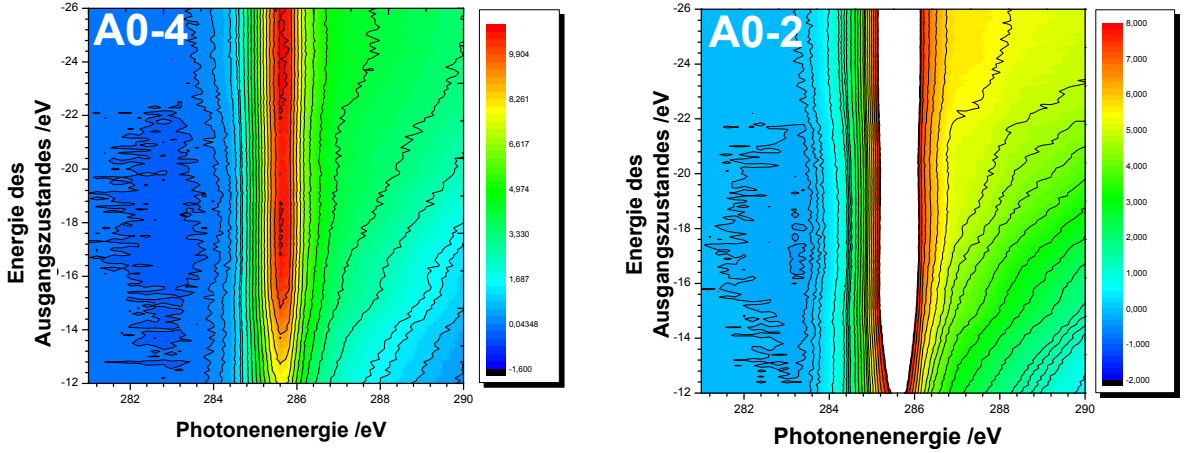


Abbildung 21: Detailspektrum des 2D Konturplots für die Graphenflocken vom Typ A0-4 (l.) & A0-2 (r.) an der  $C1s$ -Kante.

Abbildung 21 zeigt die Gegenüberstellung der 2D resPES-Konturplots an der  $C1s$ -Kante für die Graphenflocken vom Typ A0-4 (l.) und A0-2 (r.). Die dargestellten Daten sind jeweils ein Teilausschnitt des analog zum HOPG aufgenommenen Photonen- und Bindungsenergiebereichs. Die Darstellungen zeigen den Bereich der ersten Resonanz ( $R_1$ ,  $\pi_1^*$ , 285,5eV) für Energien der Ausgangszustände um das  $\sigma$ -Band ( $E_{Bind} = -17$ eV). Für beide Graphentypen ist auch hier die charakteristische Antiresonanz ausgeprägt. Unter der Annahme eines nur gering abweichenden Banddiagramms ( $E_{Gap}$ ,  $E_1$  konstant) der Graphenflocken vom HOPG, wurden die CIS -17eV Spektren mit einem Fanoprofil sowie Voigtsignalen für  $R_1$  und dessen Nebensignal angefitet. Die daraus resultierenden Parameter sind in Tabelle 2 vergleichend angeführt. Allen drei gemein ist die Lage des unbesetzten diskreten Energieniveaus ( $E^*$ ), welches zwischen 20-40meV oberhalb der  $E_F$  liegt, sowie die Position der begleitenden Resonanzen. Es zeigt sich jedoch eine Verringerung des Fanoparameters auf  $q = 0,4$  bei den Graphenflocken. Dies entspricht einer Abnahme der relativen Häufigkeit einer Anregung über ein diskretes Energieniveau. Ein gegenläufiges Verhalten ist für die spektrale Breite ( $\Gamma$ ) auszumachen.

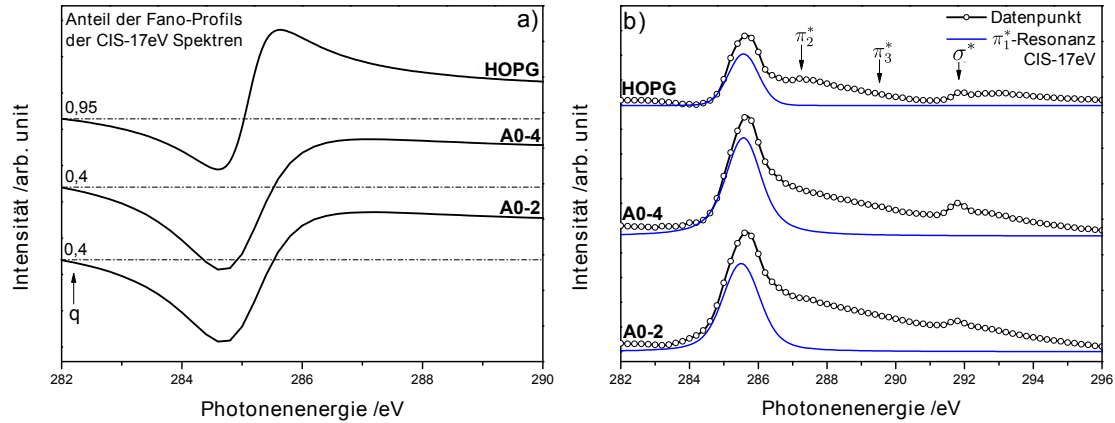


Abbildung 22: a) Vergleich der Anteile des Fanoprofils an den CIS -17eV Spektren im Bereich der  $\pi_1^*$ -Resonanz für HOPG, A0-4 & A0-2. b) Gegenüberstellung der Intensitätsentwicklung der  $\pi_1^*$ -Resonanzen.

In Abbildung 22a sind vergleichend der Verlauf der Fanoprofile an der  $\pi_1^*$ -Resonanz (CIS -17eV) für HOPG und die Graphenflokk (A0-4 & A0-2) gezeigt. Die Spektren wurden mittels der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode angefitet. Der den Spektren zugehörige q-Wert ist am linken Rand angeführt. Das HOPG zeigt den typischen symmetrischen Verlauf für q-Werte um Eins. Für die beiden Graphenflokk wurde ein Wert von  $q = 0,4$  bestimmt, was zur gezeigten Antiresonanz führt. Die Spektren sind nicht normiert und relativ zur Nulllage angeordnet. Aus der Intensität lässt sich auf den Anteil der jeweiligen Fanoprofile am Gesamtspektrum schließen. Für das HOPG ist dieser deutlich größer als für die Graphenflokk. Abbildung 22b zeigt die Intensitätsentwicklung an der  $\pi_1^*$ -Resonanz (CIS -17eV) und die zur Anpassung dieser verwendeten Voigtsignale. Deutlich erkennbar ist die Intensitätszunahme beim Übergang vom HOPG zu den Graphenflokk. Der wesentliche Anteil der Intensitätserhöhung wird durch die  $\pi_1^*$ -Resonanz selbst gestellt. Neben dieser zeigen sich weitere Resonanzen ( $\pi_2^*$  ( $E_{Bind} = -287,4\text{eV}$ ),  $\pi_3^*$  ( $E_{Bind} = -289,9\text{eV}$ ),  $\sigma^*$  ( $E_{Bind} = -291,8\text{eV}$ )), welche ebenfalls an Intensität zunehmen und eine flach abfallende Schulter bilden.

Probe	$E^*$ (eV)	q	$\Gamma$ (eV)	$\tau(\text{Fano})$ (fs)	$\pi_1^*$ (eV)	FWHM (eV)	L.-Anteil (eV)	$\tau(\pi_1^*)$ (fs)	$\pi_2^*$ (eV)
HOPG	285,04	0,95	1,03	0,64	285,6	0,95	0,20	3,3	287,4
A0-4	285,02	0,40	1,68	0,39	285,6	0,94	0,23	2,9	287,4
A0-2	285,02	0,40	1,68	0,39	285,6	0,94	0,23	2,9	287,4

Tabelle 2: Zusammenfassung der Fitparameter für die CIS -17eV Spektren von HOPG und den Graphenflokkentypen A0-4 & A0-2.



## 5.2 Spektroskopische Untersuchungen an den Siliziumoxiden

Das nachstehende Unterkapitel beinhaltet die Ergebnisse der synchrotronbasierten Messungen an den Siliziumoxiden. Dargestellt werden die XPS- ( $\text{Si}2p$ , VB), XAS- (PEY, TEY, TFY) sowie resPES-Ergebnisse der beiden thermischen Siliziumoxide MA07 und IHP09. Bei beiden Proben handelt es sich um 50nm dickes, thermisch gewachsenes  $\text{SiO}_2$ . Die erste Oxidschicht wurde auf einem Si(111) Substrat gewachsen und die Messdaten durch M. Tallarida [Tall07] bereitgestellt. Die Probe wurde mittels XPS und XAS (PEY bei 50eV kinetischer Energie) vermessen. Das PEY Spektrum zeigt im Ansatz des Absorptionsspektrums das Auftreten einer Fanointerferenz. Die Vermessung der Probe IHP09 mittels XPS und XAS erfolgte analog zum MA07. Zudem werden ein 2D resPES Konturplot sowie der Vergleich von TEY und TFY vorgestellt.

### 5.2.1 Synchrotronmessungen am $\text{SiO}_2$ MA07

#### XPS Untersuchungen am $\text{SiO}_2$ MA07

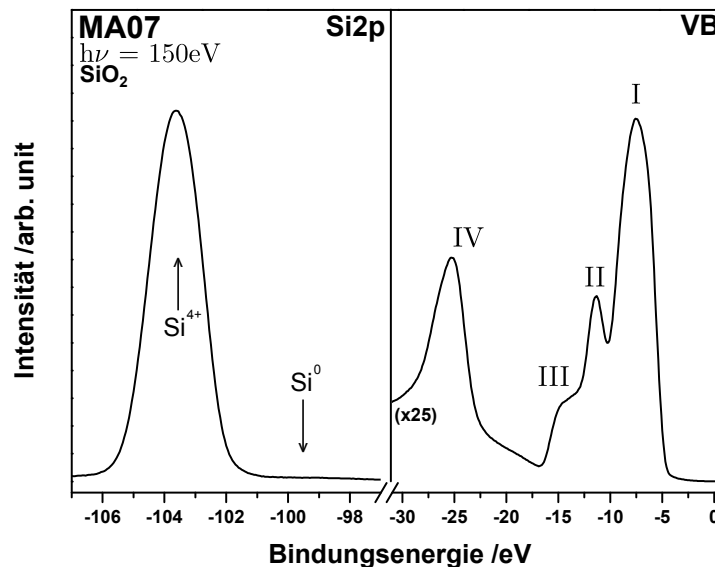


Abbildung 23:  $\text{Si}2p$  Rumpfniveau- (l.) und Valenzbandspektrum (r.) für MA07, aufgenommen bei  $E_{ph} = 150\text{eV}$ . Aus dem  $\text{Si}2p$ -Rumpfniveau geht hervor, dass es sich um Volumensiliziumoxid (einphasig) handelt. Es konnten keine Beiträge von Suboxiden ( $\text{Si}^{+1}$ - $\text{Si}^{+3}$ ) bzw. des Substrates registriert werden.

In Abbildung 23 sind die XPS-Messungen der Probe MA07 gezeigt. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 150eV aufgenommen. Dies entspricht der maximalen Oberflächenempfindlichkeit (Informationstiefe 3,4nm [Tera92]). Das  $\text{Si}2p$ -Rumpfniveau ist in der linken Bildhälfte dargestellt. Es zeigt ein alleinstehendes Signal bei 103,6eV Bindungsenergie, welches vollständig oxidiertem Silizium ( $\text{Si}^{4+}$ ) zugeordnet werden kann. Das Signal kann mittels einer Gaußkurve angefitet werden und weist eine FWHM von 1,8eV auf, was auf Volumensiliziumoxid schließen lässt. Wie zu erwarten konnte kein Einfluss von Suboxiden (100,5eV-102eV;  $\text{Si}^{1+}$ - $\text{Si}^{3+}$ ) [Himp88] sowie des Siliziumsubstrates (99,5eV;  $\text{Si}^0$ ) [Himp88] im Spektrum gefunden werden. Im rechten Bildausschnitt ist das zugehörige Valenzbandspektrum bis 30eV Bindungsenergie gezeigt. Es

besteht aus vier Komponenten (I-IV), welche sich bei (I) 7,5eV, (II) 11,5eV, (III) 15,4eV und (IV) 25,4eV Bindungsenergie befinden. Komponente (I) wird O2*p*-Zuständen, (II) und (III) den Si3*p*/3*s*-Zuständen sowie IV den O2*s*-Zuständen zugeordnet [Alay97][Tana95]. Die Abschätzung des VBM des SiO<sub>2</sub> erfolgte durch die Flanke von Komponente (I) und lieferte einen Wert von 4,6eV (99eV rel. zu Si2*p*), was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Alay et al. [Alay97] ist.

## XAS Untersuchungen am SiO<sub>2</sub> MA07

Abbildung 24 zeigt das Absorptionsspektrum des Siliziumoxides MA07. Das Spektrum zeigt den PEY bei 50eV kinetischer Energie (CFS). 50eV wurden dabei gewählt, um sowohl einen über den Photonenenergiebereich konstanten Intensitätsverlauf zu gewährleisten als auch Beiträge von Sekundärelektronen geringer kinetischer Energie zu unterdrücken. Das Spektrum weist, neben der Hauptabsorption (A; 108,4eV) eine Reihe weiterer Signale auf. Zum einen ist A eine Doppelsignalstruktur (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>) vorgelagert, welche eine Aufspaltung von 0,6eV besitzt. Die energetische Position dieser liegt bei 105,6eV (D<sub>1</sub>) sowie 106,2eV (D<sub>2</sub>). Des Weiteren zeigen sich die Signale B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub> bei 111,7eV (B<sub>1</sub>), 115,6eV (B<sub>2</sub>) sowie 129,2eV (B<sub>3</sub>). Die Struktur des Spektrums ist in Übereinstimmung mit vorhergehenden Veröffentlichungen von [Wuzy98][Obri91], weist jedoch im Bereich von 100eV-105eV einen Antiresonanz auf. Der Ursprung dieser Antiresonanz liegt in einer Fanointerferenz.

Eine Interpretation der Signale (A, B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>, D<sub>1/2</sub>) wurde durch Li et al. [Lidi93] sowie Wu et al. [Wuzy98] gegeben. Li et al. nutzten DOS-Berechnungen um eine, wenn auch nur qualitative Zuordnung der Übergänge wiederzugeben. Die Doppelsignalstruktur (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>) entspricht demnach dem Übergang von Si2*p* Elektronen in ein antibindendes Band mit Si3*s*-Charakter, welches auch als *core exciton* angeführt wird. Die charakteristische Aufspaltung rührt vom Si2*p spin orbit splitting* her. Die Hauptabsorption A reflektiert den Übergang von Si2*p*-Elektronen in Si3*p*- (t<sub>2</sub>) Zustände. Ein derartiger Übergang ist im Allgemeinen aufgrund der Dipolauswahlregeln unzulässig. Im Falle einer tetrahedrischen Punktgruppe, wie sie für SiO<sub>2</sub> vorliegt, ist ein Übergang jedoch dipolerlaubt. Die Übergänge B<sub>2</sub> (e) und B<sub>3</sub> (t<sub>2</sub>) entsprechen der Anregung in Zustände mit 3*d* Charakter. Sie werden auch als *shape resonances* bezeichnet. Das nur schwach ausgeprägte Signal B<sub>1</sub> wird Mehrfachstreuung zugeordnet.

Die Anpassung des Absorptionsspektrums in Abbildung 24 erfolgte mit einer Reihe von Voigt-Signalen (schwarz, durchgezogen) für die Übergänge Si2*p* → Si3*s*(D<sub>1/2</sub>)/3*p*(A)/3*d*(B<sub>2/3</sub>). Die Antiresonanz im Ansatz des Spektrums konnte mittels eines Fanoprofils (rot) reproduziert werden. Ausgangspunkt für das Fanoprofil waren dabei die Position des VBM ( $E_{Bind} = -4,6\text{eV}$ , XPS) und die Bandlücke des SiO<sub>2</sub> (8,9eV). Aus dem Fanoprofil geht die Existenz eines weiteren energetischen Zustandes (E\*) hervor, welcher sich 1,01eV (abs. 106,9eV) unterhalb des Leitungsbandes befindet. Der Fanoparameter (q) von nahezu Eins liefert den bekannten symmetrischen Intensitätsverlauf. Die Verweildauer der Elektronen in E\* bestimmt sich aus der spektralen Breite  $\Gamma$  und liegt bei 0,3fs.

Daneben wurde zur Anpassung des spektralen Untergrundes eine Stufenfunktion (Absorptionskante an der Vakuumenergie) sowie ein linearer Untergrund (110,7eV) eingeführt (grau gestrichen). Die verwendeten Parameter ermöglichten eine sehr gute Reproduktion des Messspektrums. Im Besonderen konnte das zu erwartende Signalverhältnis der Doppelsignalstruktur

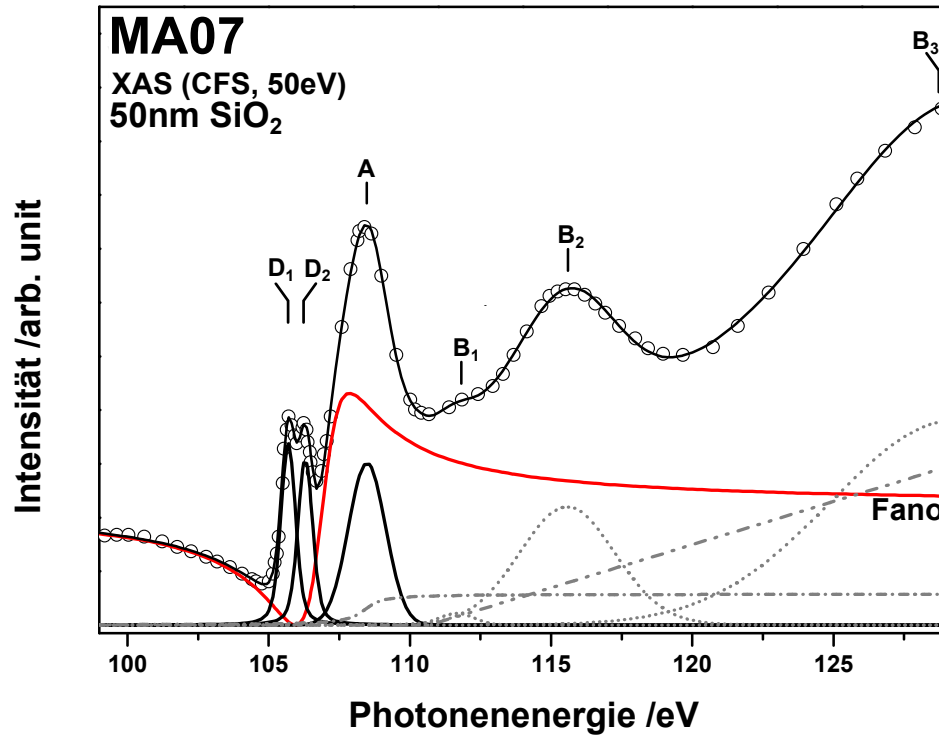


Abbildung 24: PEY Spektrum des  $\text{SiO}_2$  MA07, aufgenommen bei 50 eV kinetischer Energie (CFS). Das Spektrum wurde mittels eines Fanoprofils (rot) und Voigt-Signalen für die Übergänge aus dem  $\text{Si}2p$  Niveau in unbesetzte  $\text{Si}3s/3p/3d$  Zustände angefitet. Eine Zuordnung der Übergänge wird im Text gegeben. Die verwendeten Parameter für die Anpassung des Spektrums sind in Tabelle 3 angeführt.

Absorption	A	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>
Position (eV)	108,4	105,6	106,2	111,7	115,6	129,2
FWHM (eV)	1,55	0,39	0,39	1,41	4,01	10,19
norm. Int.	1	0,51	0,47	0,07	1,93	8,28
Fanoprofil	E* (eV)	q	$\Gamma$ (eV)	$\tau$ (fs)		
	106,9	0,97	1,94	0,34		

Tabelle 3: Fitparameter des in Abbildung 24 gezeigten PEY-Spektrums des  $\text{SiO}_2$  MA07. Die zu den Absorptionssignalen gehörigen Werte sind im oberen Teil angeführt, die Parameter des Fanoprofils im unteren.

( $D_1/D_2=1,1$  [Obri91]) reproduziert werden. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 3 zusammengetragen.

### 5.2.2 Synchrotronmessungen am SiO<sub>2</sub> IHP09

#### XPS Untersuchungen am SiO<sub>2</sub> IHP09

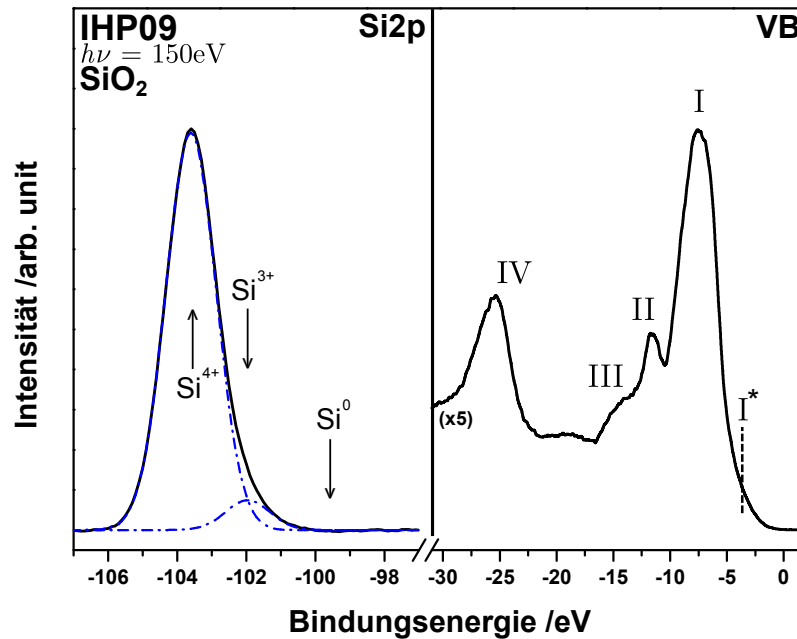


Abbildung 25: Si2*p*-Rumpfniveau- (l.) und Valenzbandspektrum (r.) des SiO<sub>2</sub> IHP09, aufgenommen bei  $E_{ph} = 150\text{eV}$ . Das Rumpfniveau (Si<sup>4+</sup>, vollständig oxidiertes Silizium) zeigt eine Schulter bei 102eV Bindungsenergie, welche dem Suboxid Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si<sup>3+</sup>) zugeordnet werden kann. Ein Substrateinfluss (Si<sup>0</sup>) am Signal ist nicht zu erkennen. Das Valenzband zeigt neben den vier beschriebenen Signalen eine Schulter bei 3eV (I\*).

Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse der XPS-Messungen am IHP09, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 150eV. Im linken Spektrum ist das Si2*p*-Rumpfniveau dargestellt. Es zeigt, neben dem erwarteten Si<sup>4+</sup>-Signal bei 103,6eV (FWHM 1,7eV; *bulk*) eine Schulter auf Seiten geringerer Bindungsenergie. Diese Schulter ist Resultat eines an der Probenoberfläche vorhandenen Suboxides (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welches sich durch eine Signal bei 102eV (Si<sup>3+</sup>, FWHM 1,5eV) äußert [Himp88]. Der Anteil des Suboxides am Gesamtspektrum beträgt 6,6%. Ein Einfluss des p-Si Substrates (Si<sup>0</sup>, 99,5eV) kann nicht erkannt werden. Im der rechten Bildhälfte ist das Valenzband (bis 30eV Bindungsenergie) dargestellt. Es besteht aus vier Signalen (I-IV), welche sich bei (I) 7,6eV, (II) 11,6eV, (III) 14,5eV und (IV) 25,4eV Bindungsenergie befinden. Eine Zuordnung der einzelnen Signale wurde durch Tanaka et al. [Tana95] sowie Alay et al. [Alay97] gegeben (Vgl. 5.2.1). Neben den Hauptsignalen zeigt sich eine Schulter in (I), welche sich bei 3eV Bindungsenergie befindet. Sie sorgt für eine deutlich flacher ansteigende Bandkante. Ohne den Beitrag der Schulter liegt das VBM bei 4,6eV. Mit ihr ergibt sich ein Wert von 2,4eV, was in guter

Übereinstimmung mit [Alay97] ist. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass beide Spektren um eine Aufladung von 2eV korrigiert sind. Zudem wurden die Spektren während einer *Single-Bunch* (13,5mA Ringstrom) Schicht aufgenommen, was zu einer verringerten Photonendichte führt und in einem schlechteren *S/N-ratio* resultiert.

## XAS Untersuchungen am SiO<sub>2</sub> IHP09

Abbildung 26 zeigt eine Gegenüberstellung der normierten TEY- und TFY-Spektren des SiO<sub>2</sub> IHP09. Beide Spektren wurden parallel zueinander in der NEXAFS Kammer aufgenommen. Im oberflächenempfindlichen TEY-Spektrum (rot) zeigen sich eine Reihe von Absorptionssignalen, beginnend mit der Doppelsignalstruktur D<sub>1/2</sub> (Aufspaltung 0,6eV) bei 105,6eV und 106,2eV. Diese Struktur wird dem Übergang von Si2p Elektronen in antibindende Si3d Zustände zugeschrieben [Lidi93][Wuzy98]. Dem folgt das Hauptabsorptionssignal bei 108eV (A), welches dem Übergang in Si3p (t<sub>2</sub>) Zustände entspricht. Bei 110,7eV und 115,7eV Photonenenergie befinden sich das schwach ausgeprägte Signal B<sub>1</sub> sowie B<sub>2/3</sub>. Sie werden Mehrfachstreuung (B<sub>1</sub>) bzw. dem Übergang in Si3d Niveaus (B<sub>2/3</sub>) zugeordnet.

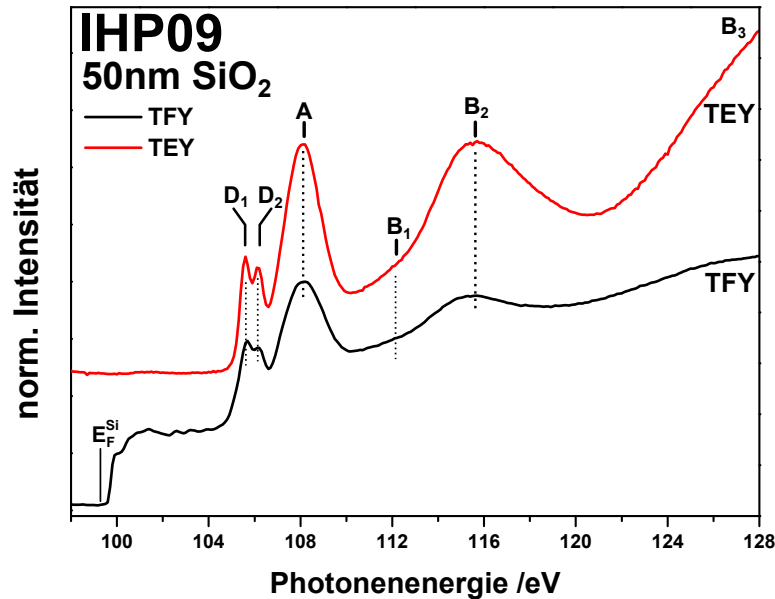


Abbildung 26: Vergleich der TEY- und TFY-Spektren des SiO<sub>2</sub> IHP09. Die Aufnahme beider Spektren erfolgte parallel.

Das TFY-Spektrum, welches eine deutlich höhere Tiefeninformation aufweist, folgt der Struktur des TEY-Spektrums. Es treten ebenfalls die zuvor beschriebenen Absorptionssignale auf. Einzig im Ansatz des Spektrums (99,5eV-105,5eV) treten zusätzliche Beiträge auf. Diese sind dem p-Si Substrat geschuldete und verdeutlichen die hohe Tiefeninformation des TFY-Spektrums. Weiterhin wurde die Lage der Fermi-Energie ( $E_F^{Si}$ ) für das Substrat markiert.

## resPES Untersuchungen am SiO<sub>2</sub> IHP09

Abbildung 27 zeigt den 2D resPES-Konturplot des SiO<sub>2</sub> IHP09, aufgenommen im Bereich der Si2*p*-Resonanzkante. Das Spektrum wurde im TEY-Modus aufgenommen und um eine Aufladung von 2eV korrigiert. Es zeigen sich zwei Resonanzen konstanter Energie des Ausgangszustandes bei -7,5eV und -25,5eV. Diese entsprechen zum einen dem O2*s*-Niveau (-25,5eV) und dem Ansatz des Valenzbandes (-7,5eV, Vgl. Abb. 28a), 23r.)). Ein off-resonantes Valenzband ( $h\nu = 95\text{eV}$ ) ist in Abbildung 28a dargestellt. Es erfolgte eine übereinstimmende Zuordnung der Signale an der Valenzbandkante. Im Falle des O2*s*-Signals ist eine Verschiebung von 1eV zu höherer Bindungsenergie zu erkennen. Neben den Resonanzen (weiß markiert) bei konstanter Bindungsenergie zeigt sich der Ansatz der Resonanz an der Si2*p*-Kante für Bindungsenergien oberhalb von -20eV, welche schwach ausgeprägt ist. Dennoch besitzt sie die Charakteristika des SiO<sub>2</sub>-Absorptionsspektrums (A, D<sub>1/2</sub>). Oberhalb von -30eV Bindungsenergie ist der Beginn einer Augerlinie (2h) auszumachen. Die Beiträge von  $E_{ph}$  2. Ordnung sind im Bereich von 103-110eV unterhalb des Valenzbandes erkennbar. Das CIS -25eV Spektrum ist in Abbildung 28b dargestellt. Erkennbar sind die den Si2*p* → Si3*d*-Übergängen zugeordneten Signale D<sub>1/2</sub> und das Signal für die Absorption in Si3*p*-Zustände (A). Ein Vergleich mit dem TEY- und TFY-Spektrum (Abb. 26) zeigt jedoch die Abwesenheit der Signale B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>.

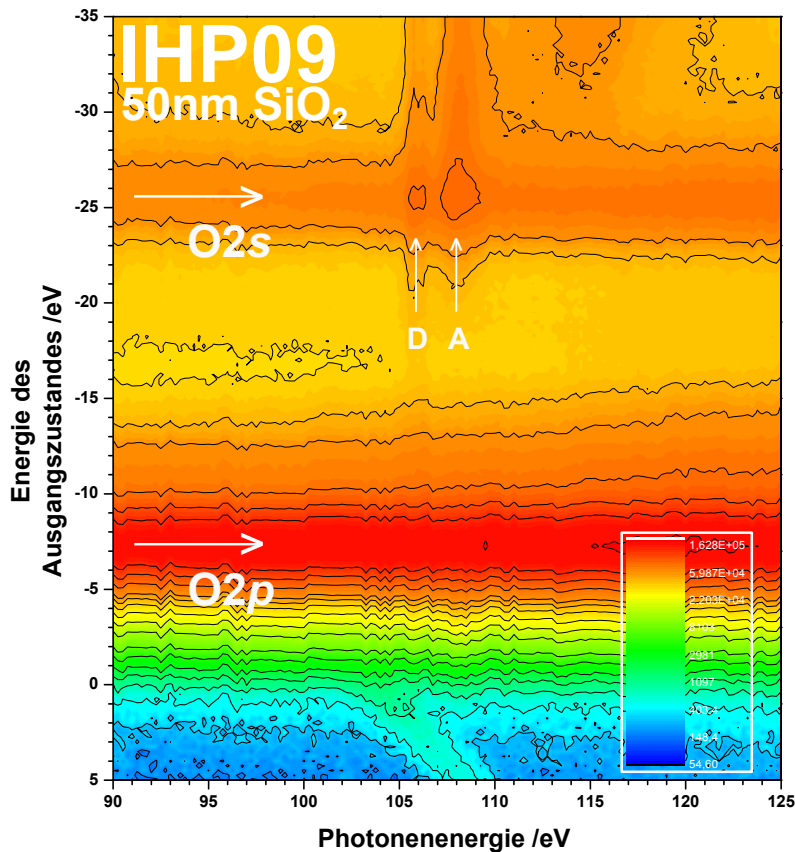


Abbildung 27: 2D resPES-Konturplot des IHP09 aufgenommen an der Si2*p*-Kante. Es zeigen sich zwei Resonanzen konstanter Bindungsenergie (VB, O2*p*) bei -7,5eV und -25,5eV (O2*s*) sowie die Resonanzen an der Si2*p*-Kante (A, D<sub>1/2</sub>).

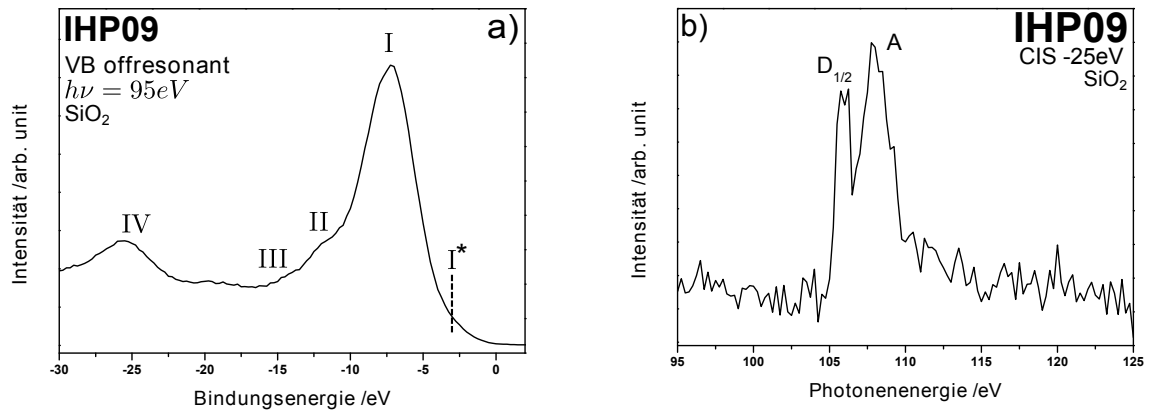


Abbildung 28: Schnitte aus dem 2D resPES Konturplot des IHP09. Valenzbandspektrum bei  $h\nu=95\text{eV}$  (off-resonant) a) und CIS -25eV Spektrum b).

Ein off-resonantes Valenzband des  $\text{SiO}_2$  IHP09 ist in Abbildung 28a gezeigt. In Analogie zu Abbildung 23r. zeigen sich vier Signale (I-IV) bei -7,5eV; -11,5eV; -14,5eV (I-III). Die Komponente (IV) zeigt eine Verschiebung von 1eV zu höherer Bindungsenergie. Zudem ist eine Schulter (I\*) erkennbar. Im zweiten Teilbild ist das CIS Spektrum für -25eV Bindungsenergie gezeigt. Klar erkennbar ist das Hauptsignal (A,  $\text{Si}2p \rightarrow \text{Si}3p$ ) und die ihm vorgelagerte Doppelsignalstruktur ( $\text{D}_{1/2}$ ). Die Daten sind in Übereinstimmung mit der vorhergehenden XPS-Messung an der Probe.

### 5.3 resPES Ergebnisse der Kupfer- und Kupferoxidproben

Die Ergebnisse der resPES-Untersuchungen der drei Kupferproben (Cu-Metall, CuO, BiSCO) werden im folgenden Unterkapitel vorgestellt. Im ersten Teil werden die bei Anregung der Cu2p erhaltenen CIS-Spektren auf dem Cu3d ( $E_{bind} = -3,5\text{eV}$ ) vorgestellt und die auftretenden Interferenzen den jeweiligen Grundzuständen des Materials zugeordnet. Für die untersuchten Proben ist ein Übergang von Antiresonanz ( $q = 0$ , Cu-Metall) hin zum klassischen Lorentzsignal ( $q > 100$ , BiSCO) auszumachen. Der zweite Teil stellt die Ergebnisse bei resonanter Anregung an der O1s-Kante für CuO und BiSCO dar. Analog zum ersten Teil werden die zugrundeliegenden Mechanismen für die Ausprägung der Fanointerferenz beschrieben und ein Bezug zum jeweiligen Systemgrundzustand geschaffen.

#### 5.3.1 resPES Ergebnisse an der Cu2p Kante für Cu-Me, CuO & BiSCO

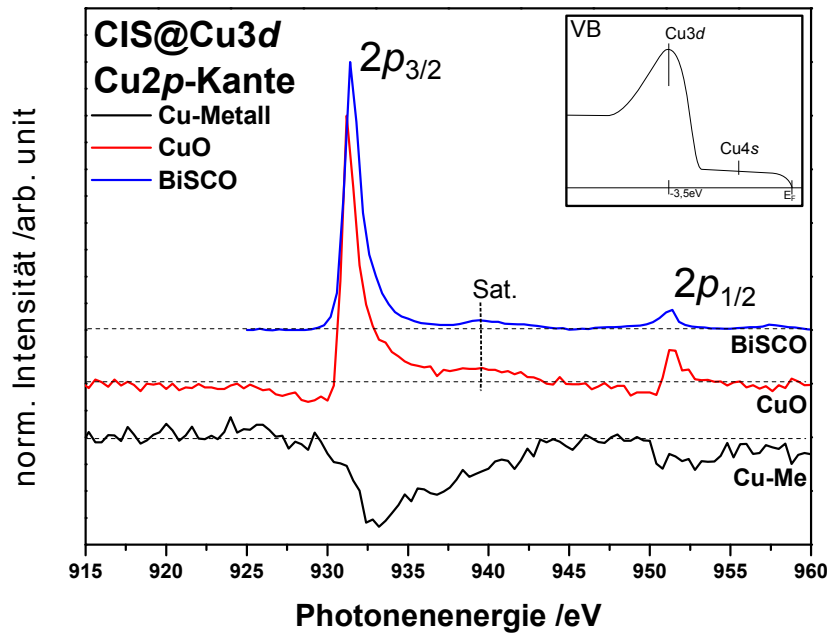


Abbildung 29: Gegenüberstellung der Cu3d CIS-Spektren ( $E_{Bind} = -3,5\text{eV}$ ) an der Cu2p-Kante von Cu-Metall (schwarz), CuO (rot) und BiSCO (blau). Die Spektren zeigen verschieden stark ausgeprägte Resonanzen an der Cu2p-Kante. Cu-Metall zeigt Antiresonanz ( $q \approx 0$ ), CuO das typisch asymmetrische Linienprofil (Fano mit  $q \approx 4$ ) und BiSCO eine starke Resonanz ( $q > 100$ ). Das Inlay zeigt schematisch den Verlauf des Valenzbandes von Kupferproben.

Abbildung 29 zeigt den Vergleich der CIS-Spektren auf dem Cu3d (VB;  $E_{Bind,Cu3d} = -3,5\text{eV}$ ) für Cu-Metall (schwarz), CuO (rot) und BiSCO (blau) im Photonenenergiebereich um die Cu2p<sub>3/2</sub>-Kante (931eV). Die Spektren sind normiert auf das Cu2p<sub>3/2</sub>-Signal und untergrundkorrigiert. Das Inlay in Abbildung 29 zeigt schematisch den Verlauf des Valenzbandes. Bezeichnet sind die Positionen der Cu3d- und Cu4s-Niveaus. Das Cu-Metall Spektrum zeigt in seinem Verlauf das Auftreten zweier Antiresonanzen ( $q \approx 0$ ) bei 932,8eV (2p<sub>3/2</sub>) und im Bereich zwischen 950eV-954eV (2p<sub>1/2</sub>). Die direkte Photoemission aus dem Grundzustand Cu3d<sup>9</sup>4s<sup>2</sup>, welche den



spektralen Untergrund stellt, resultiert im Endzustand  $\text{Cu}3d^84s^2$ . An der  $\text{Cu}2p$ -Kante wird die resonante Anregung in unbesetzte  $\text{Cu}3d$ -Zustände ermöglicht ( $\text{Cu}3d^94s^2 \rightarrow \text{Cu}2p^53d^{10}4s^2$ ), welche dann via *Participator*-Zerfall in einen  $\text{Cu}3d^84s^2$  Endzustand zerfallen. Dieser Endzustand ist identisch dem der direkten Photoemission. Aufgrund der Antiresonanz im Spektrum ( $q \approx 0$ ) kann davon ausgegangen werden, dass der *Participator*-Zerfall unterdrückt ist. Neben der direkten Photoemission und dem *Participator*-Zerfall (beide  $\text{Cu}3d^84s^2$  Endzustand) kann das das angeregte System ( $\text{Cu}2p^53d^{10}4s^2$ ) unter Beteiligung der  $\text{Cu}4s$ -Zustände zerfallen ( $\text{Cu}3d^94s^1$ ,  $\text{Cu}3d^{10}4s^0$ ). Diese liefern jedoch keine Beträge am CIS ( $\text{Cu}3d$ ) und resultieren des Weiteren in einem der direkten Photoemission verschiedenen Endzustand.

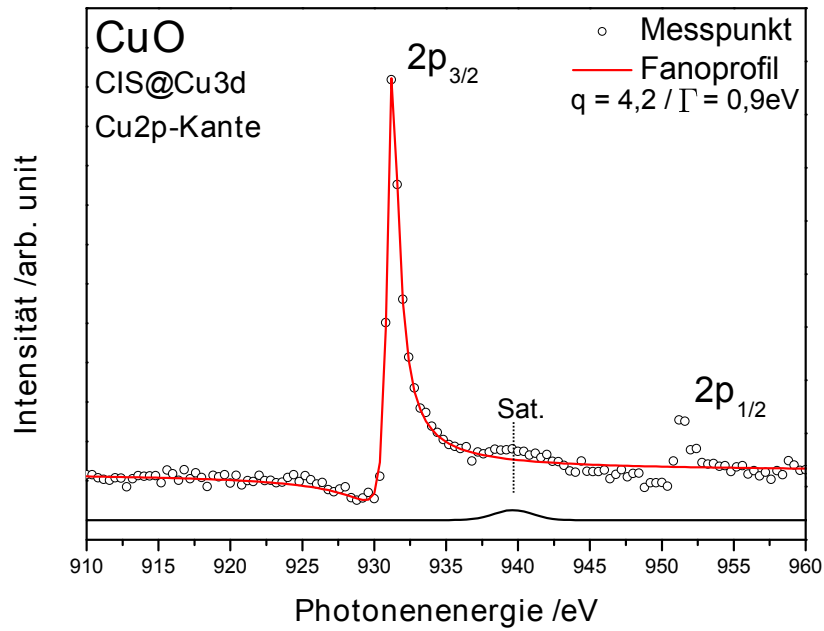


Abbildung 30: CIS auf dem  $\text{Cu}3d$  nach resonanter Anregung aus dem  $\text{Cu}2p$  für  $\text{CuO}$ . Das Spektrum wurde mit einem Fanoprofil mit  $q = 4,2$  und  $\Gamma = 0,9\text{eV}$  angepasst.

Im Falle des  $\text{CuO}$  zeigt das Spektrum deutliche Resonanzen an den  $2p_{3/2}$ - (931,2eV) und  $2p_{1/2}$ -Kanten (951,4eV). Sie werden jeweils von einem bei  $\sim 8\text{eV}$  höherer Photonenenergie gelegenen Satelliten (940eV) begleitet. Ihnen vorgelagert sind zwei schwächer ausgeprägte Antiresonanzen. Abbildung 30 zeigt die Anpassung des CIS auf dem  $\text{Cu}3d$  bei resonanter Anregung an der  $\text{Cu}2p$  Kante. Das Spektrum wurde mittels eines Fanoprofils (mit  $q = 4,2$  und  $\Gamma = 0,9\text{eV}$ ) und einem Voigtsignal für den bei 940eV gelegenen Satelliten angepasst. Das CIS  $3d$ -Signal hat für  $\text{CuO}$  [und  $\text{BiSCO}$ ] nur vernachlässigbare  $\text{O}2p$ -Anteile (Signal bei  $E_{\text{Bind},\text{O}2p} = -7\text{eV}$ ). Aufgrund der ionischen Bindung zum Sauerstoff ist der Grundzustand ein  $\text{Cu}3d^94s^0$ . Nach direkter Photoemission geht er in einen  $\text{Cu}3d^84s^0$  Endzustand über. An den  $\text{Cu}2p$ -Kanten erfolgen des Weiteren resonante Anregungen in unbesetzte  $4s$ -Zustände ( $\text{Cu}3d^94s^0 \rightarrow \text{Cu}2p^53d^94s^1$ ), welche dann wiederum nach  $\text{Cu}3d^84s^0$  zerfallen. Beide Prozesse sind vergleichbar stark ausgeprägt und führen zu einem Fanoprofil mit  $q = 4,2$ . Es sei angemerkt, dass der  $\text{Cu}3d^84s^0$  Endzustand auch aus einer voll besetzten  $d$ -Schale ( $\text{Cu}3d^{10}4s^0$ ) hervorgehen kann. Die Ausprägung des Fanoprofils resultiert daher scheinbar aus Anregungen, in welche leere  $4s$ -Niveaus involviert sind.

Für BiSCO zeigt sich ein dem CuO vergleichbares Bild. Die beiden  $\text{Cu}2p$ -Resonanzen (931,4eV; 951,4eV) und ihre Satelliten sind deutlich erkennbar. Eine Antiresonanz ist jedoch nicht vorhanden ( $q > 100$ ). Der Grundzustand ist  $\text{Cu}3d^7 4s^2$ , welcher in einen  $\text{Cu}3d^6 4s^2$  Endzustand übergeht. Aufgrund des voll besetzten  $4s$ -Niveaus (analog zum Cu-Metall) kann resonant nicht in diesen angeregt werden. Weiterhin bietet das deutlich schwächer besetzte  $3d$ -Niveau die Grundlage für eine erhöhte Anzahl an *Participator*-Zerfällen.

### 5.3.2 resPES Ergebnisse an der O1s Kante für CuO & BiSCO

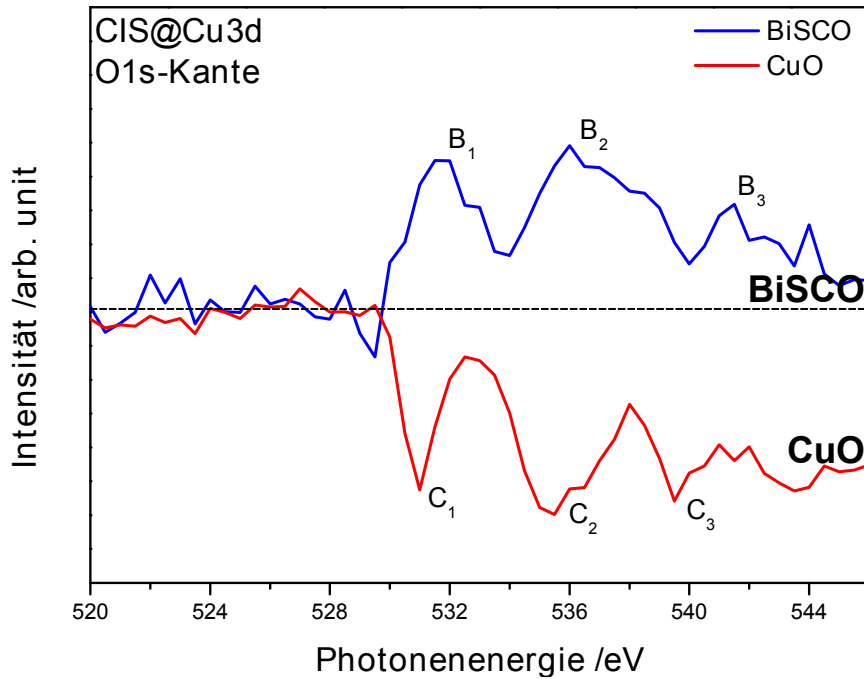


Abbildung 31: Vergleich der CIS auf dem  $\text{Cu}3d$  ( $E_{\text{Bind}} = -3,5\text{eV}$ ) an der  $\text{O}1s$ -Kante (531eV) für CuO und BiSCO. Das CuO zeigt drei Antiresonanzen ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ,  $q \approx 0$ ), wohingegen für BiSCO drei Signale ( $\text{B}_1$ - $\text{B}_3$ ) auftreten.

Abbildung 31 zeigt den Vergleich der CIS-Spektren für CuO (rot) und BiSCO (blau) auf dem  $\text{Cu}3d$ -Signal (VB,  $E_{\text{Bind}} = -3,5\text{eV}$ ) im Photonenenergiebereich der  $\text{O}1s$ -Kante (531eV). Beide Spektren sind auf ihre Intensität bei  $E_{\text{ph}} = 520\text{eV}$  normiert. Voraussetzung für die auftretenden resonanten Anregungen an der  $\text{O}1s$ -Kante ist das Vorhandensein von CT-Zuständen ( $\text{L} = \text{O}2p^5$ ). Dabei liegt eine Verschiebung von Elektronen aus der gefüllten  $\text{O}2p$ -Schale hin zum Kupfer ( $\text{Cu}3d/\text{Cu}4s$ ) vor, was in einem  $\text{O}2p^5$  Zustand resultiert. Als Grundzustand folgt daher ein  $\text{Cu}([3d^9 4s^0]^{+1})\text{LO}2p^5$ . Bei direkter Photoemission geht dieser in  $\text{Cu}([3d^8 4s^0]^{+1})\text{LO}2p^5$  über. Das CuO Spektrum zeigt in seinem Verlauf drei Antiresonanzen ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ). Diese liegen bei 531eV ( $\text{C}_1$ ), 535,4eV ( $\text{C}_2$ ) sowie 539,5eV ( $\text{C}_3$ ). Für  $E_{\text{ph}} > E_{\text{Bind}, \text{O}1s}$  kann resonant aus dem  $\text{O}1s$ -Niveau angeregt werden ( $\text{O}1s^2 2p^5 \rightarrow \text{O}1s^1 2p^6$ ), was den Zerfall in einen  $\text{Cu}([3d^8 4s^0]^{+1})\text{LO}2p^5$  (Endzustand der direkten Photoemission) nach sich ziehen kann.

Das Spektrum des BiSCO zeigt in seinem Verlauf drei Signale ( $B_1$ - $B_3$ ). Diese befinden sich bei 531,7eV ( $B_1$ ), 536eV ( $B_2$ ) sowie 541,5eV ( $B_3$ ). Auch hier begründen sich die resonanten Anregungen im Vorhandensein von CT Zuständen. Aufgrund der besetzten Cu4s Zustände befindet sich das CT Elektron im Cu3d Niveau. Der Grundzustand des BiSCO ist daher ein  $\text{Cu}([3d^7 4s^2]^{+1})\text{LO}2p^5$ . Direkte Photoemission führt auf den Endzustand  $\text{Cu}([3d^6 4s^2]^{+1})\text{LO}2p^5$ . Für  $E_{ph} > E_{\text{Bind}, O1s}$  sind wiederum resonante Anregungen ( $O1s^2 2p^5 \rightarrow O1s^1 2p^6$ ) möglich. Diese können nach  $\text{Cu}([3d^6 4s^2]^{+1})\text{LO}2p^5$  (identisch mit dem der direkter Photoemission) bzw.  $\text{Cu}([3d^7 4s^1]^{+1})\text{LO}2p^5$  zerfallen.

## 5.4 Transparente leitfähige Oxide

Nachstehend erfolgt die Darstellung der XPS- und XAS-Ergebnisse der transparenten leitenden Oxide. Dabei wurden drei  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle (INO27, INO25, CT4) sowie ein ITO Einkristall (ITO3) vermessen. Im ersten Teil werden die Übersichts- und Valenzbandspektrum sowie die Rumpfniveaus der jeweiligen Kristalle beschrieben. Dem folgt die Darstellung der Absorptionsspektren an der Indium- bzw. Sauerstoffkante sowie die Ergebnisse der resonanten Photoemissionsmessung. Im Anschluss werden Valenz- und Absorptionsspektren zum Banddiagramm der Einkristalle kombiniert.

### 5.4.1 Synchrotronmessungen an den $\text{In}_2\text{O}_3$ Einkristallen

#### XPS Untersuchungen am INO27 Einkristall

Abbildung 32a zeigt das Übersichtsspektrum des INO27 Einkristalls, aufgenommen nach der Spaltung des Einkristalls im Vakuum. Die verwendete Photonenenergie lag bei 640eV. Besonders markant sind die  $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus bei -445eV Bindungsenergie. Daneben zeigen sich noch ein stark ausgeprägtes  $\text{O}1s$  Rumpfniveau bei -531eV und das  $\text{In}4d$ -Niveau bei -18eV. Ebenfalls im Spektrum bezeichnet sind die zum Indium ( $\text{In-MNN}$ ,  $E_{kin} = 399\text{eV}$ ) bzw. Sauerstoff ( $\text{O-KLL}$ ,  $E_{kin} = 511\text{eV}$ ) gehörigen Augerlinien sowie das schwach ausgeprägte  $\text{In}4p$ -Niveau (-79eV) und ein geringer Kohlenstoffanteil auf der Probe, repräsentiert durch das  $\text{C}1s$  Rumpfniveau bei -286eV. Nicht im Spektrum erkennbar sind hingegen Anteile die auf den verwendeten Silberleitkleber schließen ließen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Kristall erfolgreich gespalten wurde und sich die Messergebnisse lediglich auf diesen beziehen.

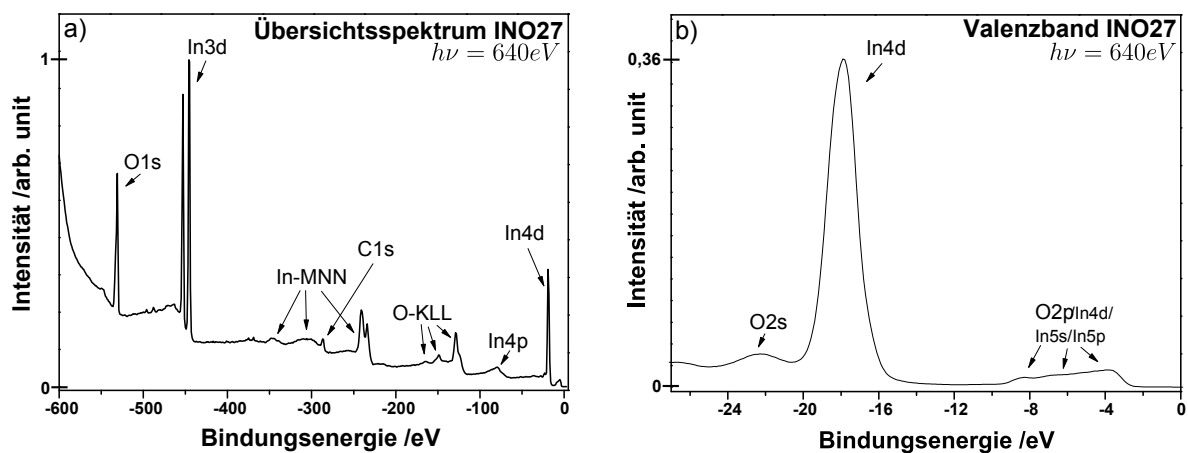


Abbildung 32: Übersichts- (a) und Valenzbandspektrum (b) des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalls INO27.

Abbildung 32b zeigt das erweiterte Valenzbandspektrum (bis  $E_{Bind} = -27\text{eV}$ ) des INO27 aufgenommen bei einer Photonenenergie von 640eV. Es zeigt neben den ersten Valenzbandzuständen (0-10eV) das stark ausgeprägte  $\text{In}4d$ - (-18eV) sowie  $\text{O}2s$ - (-22eV) Signal. Das vordere Valenzband besteht aus vier Komponenten, welche Anteile vom  $\text{O}2p$ ,  $\text{In}4d$ ,  $\text{In}5s$  und  $\text{In}5p$  enthalten

[Körb10]. Eine detailliertere Betrachtung der Signalzusammensetzung kann Abbildung 33c entnommen werden.

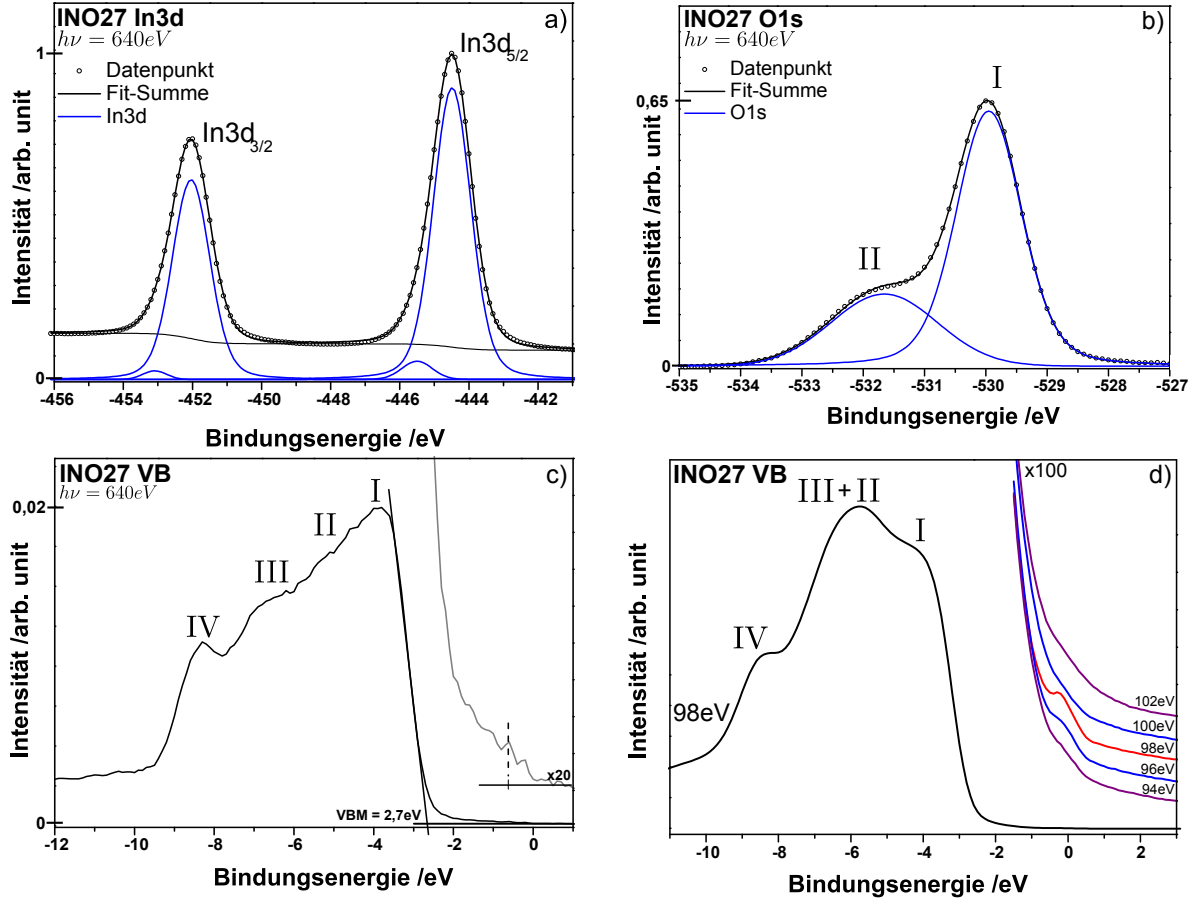


Abbildung 33: Rumpfniveau Spektren (In3d a), O1s b)) des INO27 Einkristalls. Die Spektren wurden jeweils mit zwei Komponenten angepasst. Das Valenzbandspektrum ist in c) gezeigt, inklusive vergrößertem ( $\times 20$ ) Bereich an der Fermienergie. Die Entwicklung des Ansatzes des Valenzbandes ist in d) für Photonenenergien von 94eV-102eV gezeigt.

Das Detailspektrum der In3d-Rumpfniveaus, aufgenommen bei 640eV Photonenenergie, ist in Abbildung 33a dargestellt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung von 7,6eV der  $\text{In3d}_{5/2}$  (-444,5eV) und  $\text{In3d}_{3/2}$  (-452,1eV) ist klar erkennbar und auch die Flächenverhältnisse beider Signale weisen das zu erwartende Verhältnis von 3:2 auf. Daneben kann eine Asymmetrie der Signale registriert werden, welche auf das Vorhandensein einer zweiten Signalkomponente hindeutet. Angefittet wurde das Spektrum daher, nach Abzug des Shirley-Untergrundes mit jeweils zwei Voigt-Kurven. Lage und Ausprägung der Signale ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Komponente höherer Bindungsenergie jeweils um 1eV relativ zur Hauptkomponente verschoben ist und einen Anteil von 3,8% aufweist. Des Weiteren zeigt sich, dass die Hauptkomponente eine größere FWHM aufweist und sich sowohl aus Gauß als auch Lorentzanteil zusammensetzt, während die Nebenkomponeente lediglich einen Gaußanteil besitzt. Identisches Verhalten konnte bereits durch

[Körb10] und [Chri00] an  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO Schichten gefunden werden. Beide Gruppen fanden ein deutlich ausgeglicheneres Verhältnis beider Komponenten.

Komplettiert werden die Rumpfniveaus durch das in Abbildung 33b gezeigte  $\text{O}1s$  Spektrum, aufgenommen wiederum bei 640eV Photonenenergie. Klar erkennbar ist der Doppelsignalcharakter des Spektrums. Das Hauptsignal (I) ist bei einer Bindungsenergie von -530eV zu finden. Die zweite Komponente (II) ist um 1,7eV zu höherer Bindungsenergie verschoben und bei -531,7eV angesiedelt. Nach Abzug eines Shirley-Untergrundes konnte das Spektrum mittels zweier Voigt-Signale angefitet werden, deren Parameter ebenfalls Tabelle 4 entnommen werden können. Komponente I weist eine FWHM von 1,3eV auf. Bei der zweiten Komponente hingegen liegt eine FWHM von 2eV vor, welche ausschließlich einen Gaußanteil aufweist und 29% der Gesamtintensität des Spektrums ausmacht.

Einkristall	Signal	Bindungsenergie (eV)	FWHM (eV)	Lorentzanteil (eV)	Satellit ( $\Delta\text{EB}$ eV)	rel. Anteil (%)
INO27	$\text{In}3d_{\frac{5}{2}}$	-444,5	1,29	0,27	1	3,8
	$\text{In}3d_{\frac{3}{2}}$	-452,1	1,29	0,27	1	3,8
	$\text{O}1s$	-530	1,26	0,29	1,7	29
CT4	$\text{In}3d_{\frac{5}{2}}$	-444,7	1,37	0,25	1,1	3,1
	$\text{In}3d_{\frac{3}{2}}$	-452,3	1,38	0,25	1,1	3,1
	$\text{O}1s$	-530,2	1,3	0,23	1,8	29
ITO	$\text{In}3d_{\frac{5}{2}}$	-444,4	1,45	0,23	1,2	6,1
	$\text{In}3d_{\frac{3}{2}}$	-452	1,47	0,23	1,2	6,1
	$\text{O}1s$	-530	1,6	0,21	1,6	36,7

Tabelle 4: Zusammenfassung der erhaltenen Werte bei Anpassung der XPS-Daten für die Indium- und Sauerstoffrumpfniveaus. Zur Spektrenanpassung wurden jeweils zwei Voigt-Signale angesetzt. Als Satelliten gelten die Nebensignale der  $\text{In}3d_{\frac{5}{2}}$ ,  $\text{In}3d_{\frac{3}{2}}$  sowie die Nebenkompente des Sauerstoffs (II).

Zieht man die in Kapitel 2.2 beschriebene Methode zur Bestimmung der Elementverhältnisse heran, offenbart sich, dass das zu erwartende stöchiometrische Verhältnis von In:O lediglich unter ausschließlicher Beteiligung der Hauptkomponente des Sauerstoffs gefunden werden kann. Es ergibt sich ein Verhältnis für O:In von 1,79 ( $\text{In}_2\text{O}_{3,6}$ ), was einer Abweichung von rund 20% zum stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Komponente II des  $\text{O}1s$ -Signals nicht zum eigentlichen Kristall gehört. Eine mögliche Interpretation der zweiten Komponente wurde durch [Haeb13] gegeben. Bei den von Haerberle et al. untersuchten Proben handelte es sich um an Atmosphäre gespaltene Einkristalle, welche Verunreinigungen aufweisen könnten. Demnach handelt es sich um O-O-Bindungen (*O-dumbbell*) bzw. OH-Gruppen an der Probenoberfläche.

Abbildung 33c zeigt den vorderen Bereich des Valenzbandes, aufgenommen bei 640eV. Dieser umfasst etwa 8eV und besteht aus vier Komponenten (I-IV). Die zugrundeliegenden Orbitale wurden mittels DFT Berechnungen in [Körb10] untersucht und sollen hier nicht näher angeführt werden. Energetisch befinden sich I-IV bei -3,9eV; -5,3eV; -6,8eV bzw. -8,3eV. Das VBM, abgeschätzt aus der Flanke von I, ergibt sich zu -2,7eV. Vergrößert ist der Ansatz des Valenzbandes dargestellt, um eine mögliche Feinstruktur, wie sie für Photonenenergien für direkte Übergänge am 5.  $\Gamma$ -Punkt der BZ auftritt, an der Fermienergie auszumachen.

Einkristall	O:In	Elementverhältnis	rel. Abweichung
INO27	1,79	In <sub>2</sub> O <sub>3,6</sub>	+19,1 %
CT4	1,45	In <sub>2</sub> O <sub>2,9</sub>	-3,7 %
ITO3	1,26	In <sub>2</sub> O <sub>2,5</sub>	-15,8 %

Tabelle 5: Elementverhältnisse der untersuchten Einkristalle INO27, CT4 und ITO. Die Daten wurden aus den XPS-Untersuchungen mittels der in Kapitel 2.2 beschriebenen Routine ermittelt.

Die Entwicklung des Valenzbandes für Photonenenergien um den 5.  $\Gamma$ -Punkt der BZ ( $E_{ph} = 98\text{eV}$ ) ist in Abbildung 33d veranschaulicht. Ein Vergleich mit dem bei 640eV Photonenenergie aufgenommenen Valenzband zeigt ein Verschmieren der Komponenten I-III, lediglich Komponente IV bei -8,3eV bleibt erhalten. Daneben bildeten sich zwei Signale bei -4,2eV (I) und -5,8eV (II+III) aus. Besonders interessant ist jedoch das Erscheinen eines zusätzlichen Signals an der Fermienergie (-0,3eV) für die Photonenenergie von 98eV, welche dem Übergang am 5.  $\Gamma$ -Punkt entspricht. In der vergrößerten Darstellung der Spektren für Energien zwischen 92eV und 102eV ist erkennbar, dass dieses Signal ausschließlich in einem kleinen Bereich ausgeprägt ist.

## XAS Untersuchungen am INO27 Einkristall

Zur Vervollständigung der elektronischen Struktur werden im Folgenden die Absorptionsspektren des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristalls INO27 vorgestellt, beginnend mit dem in Abbildung 34a dargestellten Spektrum an der In-Absorptionskante, aufgenommen im TEY Modus. Aufgetragen ist der Verlauf im Bereich der Photonenenergien von 445eV bis 465eV. Es beinhaltet daher Beträge sowohl der M<sub>5</sub>- (In3d<sub>5/2</sub>) als auch M<sub>4</sub>- (In3d<sub>3/2</sub>) Absorptionskante. Erstere, abgeschätzt aus dem XPS Spektrum, befindet sich bei 445eV und weist vier Komponenten (I<sub>5</sub>-IV<sub>5</sub>) auf. Sie befinden sich bei 448,5eV (I<sub>5</sub>), 450,9eV (II<sub>5</sub>), 452,1eV (III<sub>5</sub>) sowie 453,2eV (IV<sub>5</sub>). Eine identische Gruppe von Signalen (I<sub>4</sub>-IV<sub>4</sub>) konnte für die M<sub>4</sub>-Absorptionskante (453eV) gefunden werden. Analog zur Verschiebung der In3d<sub>(3/2;5/2)</sub> Signale sind diese um 7,6eV zu höheren Photonenenergien verschoben. Ein Vergleich mit [Körb10] zeigt auf, dass es sich bei den I<sub>5</sub>- und I<sub>4</sub>-Signalen um Beiträge vom In5s gemischt mit In5p handelt, welche 3,5eV oberhalb der Fermienergie (M<sub>5</sub>-; M<sub>4</sub>-Kante) ein Intensitätsmaximum aufweisen.

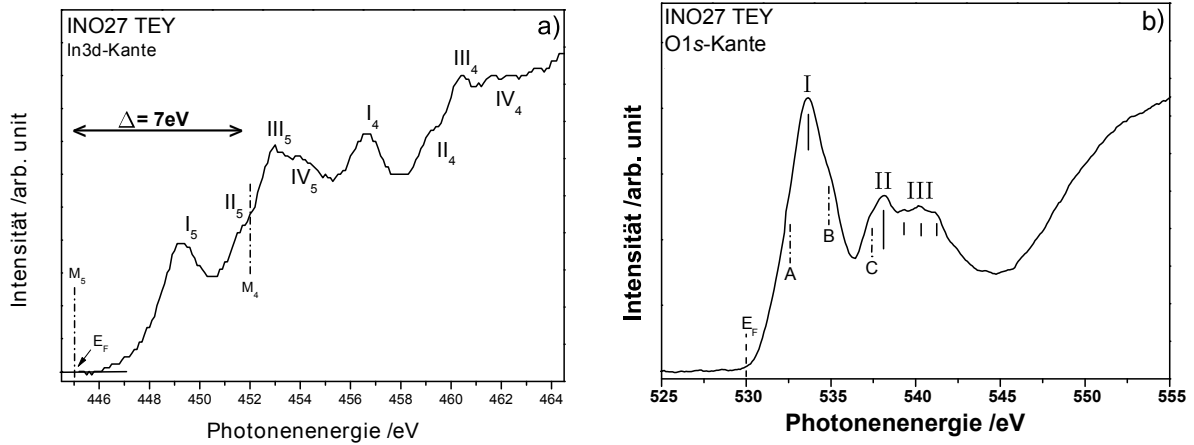


Abbildung 34: Absorptionsmessungen am INO27 Einkristall. a) Indiumkante, b) Sauerstoffkante.

Das normierte Absorptionsspektrum an der Sauerstoffkante ist, für den Photonenenergiebereich von 525-555 eV, in Abbildung 34b dargestellt. Klar erkennbar ist das starke erste Absorptionssignal (I) bei 533,6 eV, welchem zudem Schultern (A) bei 532,5 eV sowie 534,9 eV (B) zugehörig sind. Dem folgt, beginnend bei 536 eV, ein 6 eV breiter Bereich mit einer Doppelsignalstruktur (II, III). Das Signal II (538,1 eV) weist wiederum eine Schulter (C) auf. Diese ist um 0,9 eV zu geringeren Photonenenergien verschoben. Das dritte Signal im Spektrum ist eine 3-Finger-Struktur zwischen 539,3 eV und 541,2 eV, welche jedoch nur recht schwach ausgeprägt ist. Sie wird der Hybridisierung von  $O2p$ - und  $In5s/p$ -Zuständen zugeschrieben [Chod09]. Neben den Absorptionssignalen ist die Lage der Fermienergie (530 eV) gekennzeichnet, welche analog zum Indium aus dem XPS-Spektrum bestimmt wurde. Es lässt sich daher auf unbesetzte Sauerstoffzustände schließen, welche 3,6 eV oberhalb der Fermienergie liegen, was sehr gut mit Berechnungen von [Körb10] übereinstimmt.

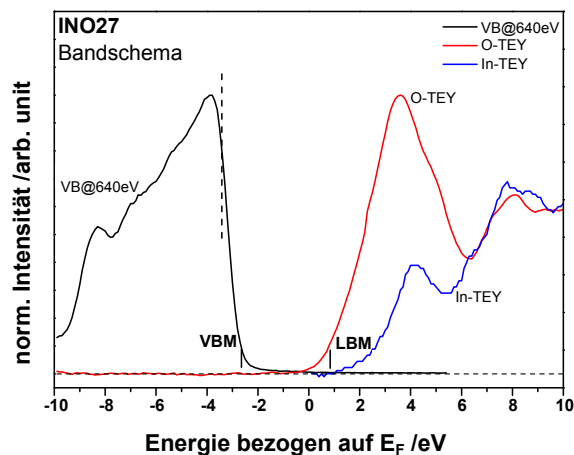


Abbildung 35: Bandschema des INO27 Einkristalls, zusammengesetzt aus Valenzband bei 640 eV und der Absorption an Indium- und Sauerstoffkante. Die elektronische Bandlücke ergibt sich zu 3,6 eV.



Die kombinierten Zustandsdichten für das Valenzband sowie die partiellen (O; In) Zustandsdichten des Leitungsbandes sind in Abbildung 35 dargestellt. Beide Spektren sind auf ihre Intensitätsmaxima normiert. Zur Skalierung der Energieachse diente die Fermienergie als Referenzpunkt. Aus der Kombination des Valenzbandspektrums und der XAS-Spektren kann die Bandlücke des  $\text{In}_2\text{O}_3$  abgeschätzt werden. Dazu werden VBM sowie LBM aus den Flanken des Valenzbandes bzw. des Sauerstoffspektrums bestimmt. Es findet sich das VBM bei  $-2,7\text{eV}$  sowie das LBM bei  $0,9\text{eV}$ . Die Kombination von VBM und LBM liefert  $E_{\text{Gap}} = 3,6\text{eV}$  für die elektronische Bandlücke des Einkristalls, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur [Wals08] ist.

#### resRES Untersuchungen am INO25 Einkristall

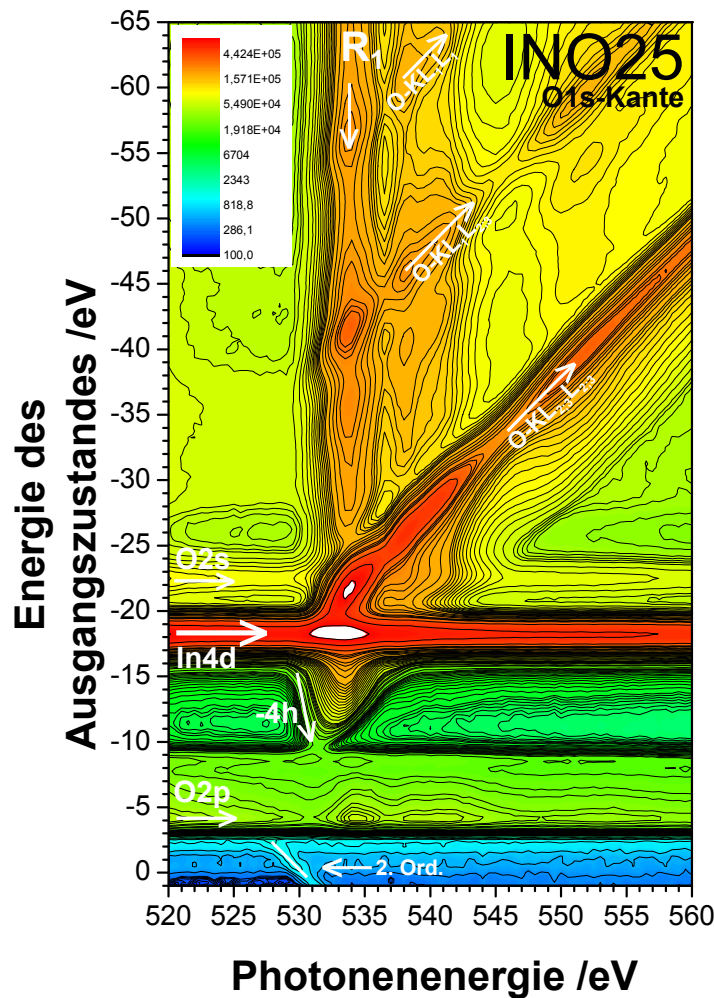


Abbildung 36: 2D Konturplot des INO25 Einkristalls an der O1s-Kante. Der Intensitätsverlauf ist logarithmisch dargestellt. Markiert sind der Verlauf der O2p- ( $E_{EA} = -4,25\text{eV}$ ) und O2s- ( $E_{EA} = -22,5\text{eV}$ ) sowie In4d- ( $E_{EA} = -18\text{eV}$ ) Niveaus. Weiterhin sind die O-KLL Augers und der Verlauf des -4h Augers bezeichnet.

Der 2D Konturplot des INO25 Einkristalls um die  $O1s$ -Kante (520-560eV) ist in Abbildung 36 dargestellt. Der Intensitätsverlauf ist farblich aufgeschlüsselt. Der Plot zeigt eine stark ausgeprägte Resonanz ( $R_1$ , 533,9eV) an der  $O1s$ -Kante. Diese wird begleitet von drei Photoemissionskanälen ( $In4d$ - ( $E_{EA} = -18$ eV),  $O2s$ - ( $E_{EA} = -22,5$ eV),  $O2p$ -Niveaus ( $E_{EA} = -4,25$ eV)). Weiterhin sind die Beiträge der O-KLL Augers ( $2h$ ,  $45^\circ$  deutlich ausgeprägt. Besonders hervor sticht der O- $KL_{2,3}L_{2,3}$ , welcher bei -22eV Bindungsenergie an der  $R_1$ -Resonanz losläuft. Deutlich schwächer ausgeprägt sind der O- $KL_1L_{2,3}$  und O- $KL_1L_1$ -Auger, welche bei -42eV bzw. -57eV Bindungsenergie beginnen. Unterhalb des  $In4d$  (am Beginn der  $R_1$ -Resonanz) ist der Ansatz des -4h Auger Zerfalls erkennbar, welcher unter einem Winkel von  $101,25^\circ$  verläuft. Auf Seiten höherer Photonenenergie ist dieser durch die Intensität des normalen  $2h$  Auger überlagert. Beiträge von Photonenenergien 2. Ordnung sind vor dem VBM ( $\sim -3$ eV) erkennbar. Aus dem Schnittpunkt der 2. Ordnung mit 0eV Bindungsenergie konnte die Lage der Fermienergie zu 530eV bestimmt werden.

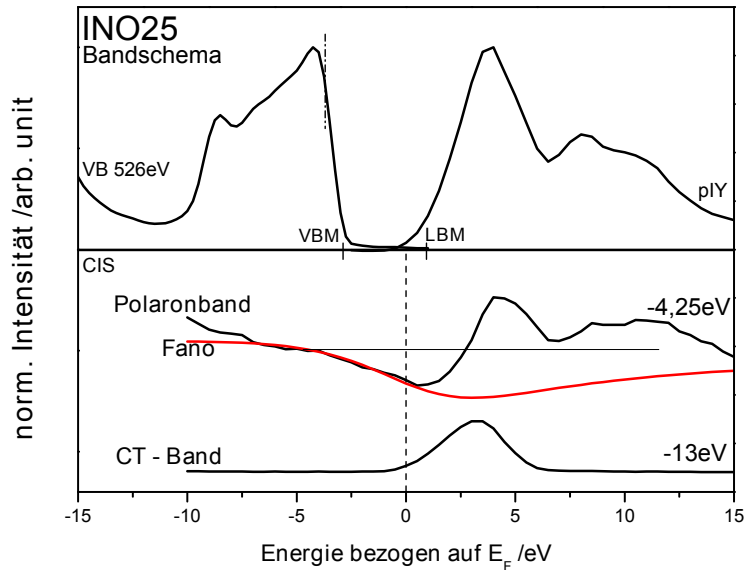


Abbildung 37: Bandschema des INO25, erstellt aus den resPES Daten an der  $O1s$ -Kante. Der obere Abbildungsteil zeigt das off-resonante Valenzband bei 526eV Photonenenergie sowie das pIY. Im unteren Teil sind Polaron- (CIS@-4,25eV,  $O2p$ ) mit dem aus der Anpassung erhaltenen Fanoprofil (Abb. 38) und CT-Band (CIS@-13eV) dargestellt. Alle Energiewerte der Spektren sind auf die Fermienergie bezogen.

Das aus den resPES Messungen erstellte Banddiagramm des INO25 ist in Abbildung 37 dargestellt. Es zeigt im oberen Teil die Bandstruktur des INO25 als Kombination aus dem off-resonanten Valenzband (526eV  $E_{ph}$ ) und dem *partial integrated yield* (pIY). Beide Spektren sind jeweils auf die Fermienergie, bestimmt aus dem Schnittpunkt der 2. Ordnung mit 0eV Bindungsenergie (Abb. 36), normiert. Aus den jeweiligen Anstiegen der Flanken beider Spektren konnten das VBM und LBM zu -2,8eV bzw. +0,7eV relativ zu  $E_F$  bestimmt werden. Es ergibt sich somit eine elektronische Bandlücke von 3,5eV. Die gepunktete Linie markiert die Position der ersten optisch erlaubten Übergänge. Im unteren Teil von Abb. 37 sind das Polaron- (CIS@-4,25eV,  $O2p$ ) und das *charge transfer* (CT) -Band gezeigt. Das Polaronband (CIS auf dem VBM) zeigt in seinem Verlauf eine Antiresonanz (Fanoprofil) gefolgt von einem Maximum bei +4eV und einem breiten zweiten Signal im Bereich von +7 bis +15eV (rel. zu  $E_F$ ). Zur Orientierung ist die

Nullniveaulinie (angesetzt auf  $E_{ph} = 526\text{eV}$ ) eingezeichnet. Das CT-Band, welches den Ansatz des -4h Auger Zerfalls zeigt, wird durch das CIS-13eV repräsentiert. Das CIS bei -13eV wurde gewählt, um zum einen Beiträge des darüberliegenden  $\text{In}4d$ -Niveaus und zum anderen vom normalen 2h Auger auszuschließen. Der dem -4h zugehörige +4h Auger ( $+78,75^\circ$ ) ist in seinem Verlauf durch die Intensität des normalen 2h Auger unterdrückt.

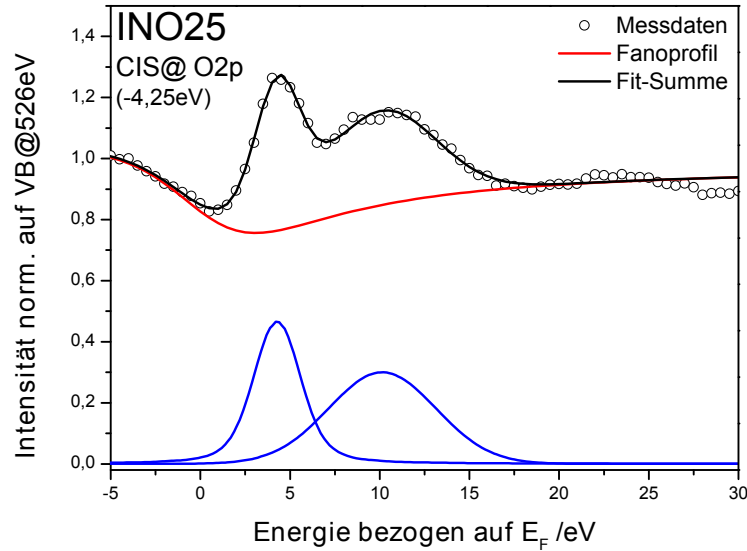


Abbildung 38: Anpassung des CIS auf dem  $\text{O}2p$  (-4,25eV, Polaronband) aus den resPES Daten (Abb. 36). Das Spektrum wurde mit einem Fanoprofil ( $q = -0,3$ ,  $\Gamma = 7,5\text{eV}$ ) und zwei Voigt-Signalen reproduziert.

Die Anpassung des Polaronbandes (CIS@ $\text{O}2p$ , -4,25eV) ist in Abbildung 38 für den Photonenenergiebereich von -5eV ( $525\text{eV } E_{ph}$ ) bis +30eV ( $560\text{eV } E_{ph}$ ) bezogen auf  $E_F$  dargestellt. Das Spektrum zeigt in seinem Verlauf eine Antiresonanz sowie zwei Maxima bei +4eV und +10eV. Die Antiresonanz konnte mittels eines Fanoprofils reproduziert werden. Als Parameter ergeben sich  $q = -0,3$  und  $\Gamma = 7,5\text{eV}$ . Neben dem Fanoprofil wurden für die beiden Maxima (bei +4eV (FWHM 4,3eV) und +10eV (FWHM 10,1eV)) Voigtsignale angesetzt.

## XPS Untersuchungen am CT4 Einkristall

Nachstehend werden die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalls CT4 vorgestellt, beginnend mit dem Übersichtsspektrum sowie dem Valenzbandspektrum. Im Anschluss werden die In- und O-Rumpfniveaus gezeigt. Dem folgt eine Darstellung des Valenzbandes für Photonenenergien, welche direkten Übergängen am  $\Gamma$ -Punkt der BZ entsprechen. Abbildung 39a zeigt das Übersichtsspektrum des CT4 Kristalls, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 640eV. Das Spektrum wurde direkt nach Spaltung des Kristalls im Vakuum aufgenommen. In Analogie zu dem in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen INO27 Einkristall sind die markanten Rumpfniveaus des Indiums und Sauerstoff zu erkennen. Das  $\text{In}3d$ -Signal befindet sich bei einer Bindungsenergie von -445eV, das des  $\text{In}4d$  bei -18eV. Ebenfalls erkennbar, wenn auch schwach ausgeprägt, ist das  $\text{In}4p$ -Niveau bei -79eV. Der Sauerstoff wird durch das  $\text{O}1s$ -Signal bei -530eV Bindungsenergie repräsentiert. Des Weiteren sind die Augerlinien des Indiums ( $\text{In-MNN}$ ,  $E_{kin} =$

399eV) sowie des Sauerstoffs (O-KLL,  $E_{kin} = 511\text{eV}$ ) erkennbar. Soweit gleichen sich die Kristalle CT4 und INO27.

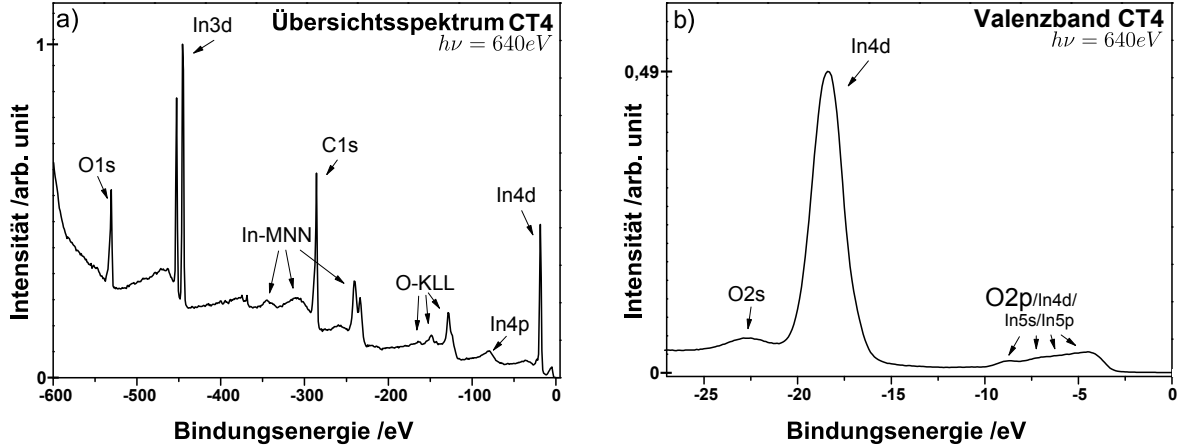


Abbildung 39: Übersichts- (a) und Valenzbandspektrum (b) des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalls CT4.

Ein deutlich erkennbarer Unterschied liegt jedoch im stark ausgeprägten Kohlenstoffsignal ( $\text{C}1s$ ,  $-285\text{eV}$ ). Dieses ist im INO27 nahezu nicht vorhanden und wurde Verunreinigungen zugeschrieben. Da beide Kristalle kurz vor der Messung gespalten wurden, wäre ein ähnlich starkes Signal zu erwarten, was offensichtlich nicht der Fall ist. Ein Beitrag des den Kristall umgebenden Silberleitklebers kann ebenfalls für ein derart stark ausgeprägtes Signal ausgeschlossen werden. Das Silber, repräsentiert durch das  $\text{Ag}3d$ -Signal im Bereich von  $-370\text{eV}$  Bindungsenergie, ist kaum erkennbar. Begründet werden kann der hohe Kohlenstoffanteil durch den Einbau von Kohlenstoff innerhalb des Kristalls beim Wachsen mittels CVT.  $\text{CO}_2$  wird dabei als Trägergas während des Prozesses genutzt, sodass elementarer Kohlenstoff im Kristall verbleiben kann. Das Valenzbandspektrum des CT4 Kristalls, aufgenommen mit  $640\text{eV}$  Photonenenergie, ist in Abbildung 39b gezeigt. Es stellt die vorderen Valenzbandzustände im Bereich von  $0$ - $10\text{eV}$  Bindungsenergie sowie das stark ausgeprägte  $\text{In}4d$ -Signal ( $-18\text{eV}$ ) und das  $\text{O}2s$ -Niveau bei  $-22\text{eV}$  heraus. Eine detailliertere Darstellung des vorderen Valenzbandes ist in Abbildung 40c gegeben.

Ein Detailspektrum der  $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus für eine Photonenenergie von  $640\text{eV}$  ist in Abbildung 40a veranschaulicht. Erkennbar ist die typische Spin-Bahn-Aufspaltung von  $7,6\text{eV}$  zwischen dem  $\text{In}3d_{5/2}$  ( $-444,7\text{eV}$ ) und dem  $\text{In}3d_{3/2}$  ( $-452,3\text{eV}$ ). Auch die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale weisen das erwartete Verhältnis von  $3:2$  auf. Ähnlich der in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten INO27 Probe sind beide Signale asymmetrisch und wurden daher mit zwei Komponenten gefittet. Alle Fitparameter sind in Tabelle 4 angeführt. Es zeigt sich, dass die Nebenkompente um  $1\text{eV}$  zu höheren Bindungsenergien verschoben ist und  $3,1\%$  der Intensität der Hauptkomponente beträgt. Analog zum INO27 weist die Hauptkomponente die größere FWHM auf und weist

sowohl einen Gauß- als auch einen Lorentzanteil [Körb10][Chri00]. Vervollständigt wird die Serie der Rumpfniveauspektren durch das in Abbildung 40b gezeigte Sauerstoffspektrum. Es besteht wiederum aus einem scharfen Hauptsignal (FWHM  $1,3\text{eV}$ ) bei  $-530,2\text{eV}$  und einer breiteren zweiten Komponente (FWHM  $2,1\text{eV}$ ) die bei  $1,75\text{eV}$  höherer Bindungsenergie ( $532\text{eV}$ ) auftritt. Das

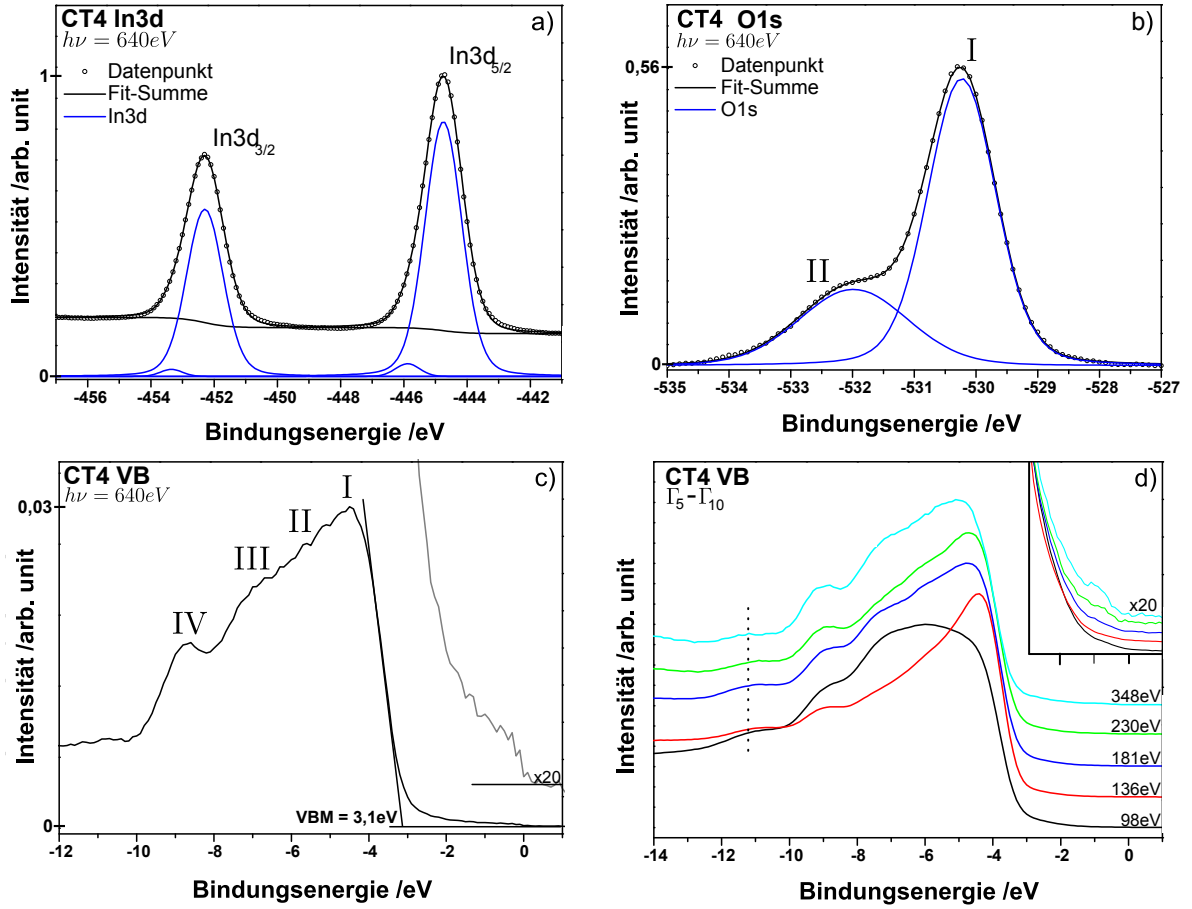


Abbildung 40: Rumpfniveau-Spektren ( $\text{In3d}$  a),  $\text{O1s}$  b)) des CT4 Einkristalls. Die Spektren wurden jeweils mit zwei Komponenten angefitzt. Das Valenzbandspektrum ist in c) gezeigt inklusive vergrößertem Bereich an der Fermienergie. Die Entwicklung des Ansatzes des Valenzbandes ist in d) für die Photonenenergien gezeigt, welche Übergängen an den  $\Gamma$ -Punkten ( $\Gamma_5$ ;  $\Gamma_6$ ;  $\Gamma_7$ ;  $\Gamma_8$ ;  $\Gamma_{10}$ ) entsprechen.

Spektrum konnte nach Abzug des Untergrundes mittels Voigt-Signalen reproduziert werden. Alle verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 angeführt. Es zeigt sich, dass der Anteil der zweiten Komponente bei 29% der Gesamtintensität liegt. Eine Bestimmung der Elementverhältnisse zwischen der Hauptkomponente des Sauerstoffs und Indium führte zu einem Verhältnis für O:In von 1,45 ( $\text{In}_2\text{O}_{2,9}$ ), was auf ein nahezu perfektes Elementverhältnis der Probe hinweist. Eine Bestätigung dieser Ergebnisse konnte durch EDX-Messungen der Arbeitsgruppe um Prof. Manzke gegeben werden. Sie ermittelten für diese Kristallcharge eine Komposition von  $\text{In}_2\text{O}_3$  [Jano13]. Des Weiteren wurden ICP und XRD am IKZ durchgeführt, welche zu einem identischen Ergebnis führten.

Der Bereich des vorderen Valenzbandes für  $E_{ph} = 640\text{eV}$  ist in Abbildung 40c dargestellt. Es besteht aus vier Komponenten (I-IV), welche sich über einen Bindungsenergiebereich von 7eV verteilen und energetisch bei -4,5eV (I), -5,7eV (II), -6,9eV (III) sowie -8,7eV (IV) angesiedelt sind. Das Valenzbandmaximum konnte durch Approximation der Flanke von I zu -3,1eV be-

stimmt werden. Ein Vergleich mit den Resultaten für INO27 zeigt, dass VBM und I-IV um rund 0,5eV zu höherer Bindungsenergie verschoben sind. Daraus könnte sich auf eine Verschiebung des gesamten Spektrums durch Aufladung schließen lassen. Dagegen spricht jedoch der Bereich um die Fermienergie, welcher um den Faktor 20 vergrößert in grau dargestellt ist. Klar erkennbar ist das Vorhandensein einer Feinstruktur in Bereich von -0,7eV Bindungsenergie, welche analog bereits für INO27 gezeigt werden konnte.

Ein Vergleich der Valenzbandspektren, aufgenommen bei den Photonenenergien der  $\Gamma$ -Punkte (5; 6; 7; 8; 10) ist in Abbildung 40d dargestellt. Die Spektren sind jeweils auf das Intensitätsmaximum normiert aber aus Übersichtlichkeitsgründen gegeneinander verschoben. Neben der charakteristischen Ausprägung der bei 640eV erkennbaren vier Komponenten ist ein weiteres fünftes Signal bei -11,2eV sichtbar, welches ebenfalls bei 640eV vorhanden, allerdings nur sehr schwach ausgeprägt ist. Der Ansatz des Valenzbandes ist im Bildausschnitt vergrößert dargestellt. Das bereits angesprochene Signal ( $E_{Bind} = -0,7\text{eV}$ ) an der Fermienergie gewinnt für den 10.  $\Gamma$ -Punkt deutlich an Intensität.

#### 5.4.2 Synchrotronmessungen am Indium-Zinn-Oxid

##### XPS Untersuchungen am ITO3 Einkristall

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der XPS-Messungen am Indium-Zinn-Oxid-Kristall (ITO3) vorgestellt werden. Abbildung 41a zeigt das Übersichtsspektrum für 640eV Photonenenergie. Markant sind dabei die Rumpfniveausignale des Indiums ( $\text{In}3d$ ) bei -445eV sowie das des Sauerstoffs ( $\text{O}1s$ ) bei -531eV Bindungsenergie. Daneben zeigen sich das  $\text{In}4d$  Niveau (-18eV) sowie der Indium- ( $\text{In-MNN}$ ,  $E_{kin} = 399\text{eV}$ ) und Sauerstoff-Auger ( $\text{O-KLL}$ ,  $E_{kin} = 511\text{eV}$ ). Ebenfalls ist ein geringer Anteil von Kohlenstoff ( $\text{C}1s$ , -285eV) zu erkennen, welcher auf das Vorhandensein von Silberleitkleber zurückzuführen ist. Diese Annahme wird durch das bei -368eV Bindungsenergie auftretende  $\text{Ag}3d$ -Signal bekräftigt. Das im ITO enthaltene Zinn(2%<sub>wt</sub>), ist kaum erkennbar bei einer Bindungsenergie von -487eV ( $\text{Sn}3d$ ) angedeutet.

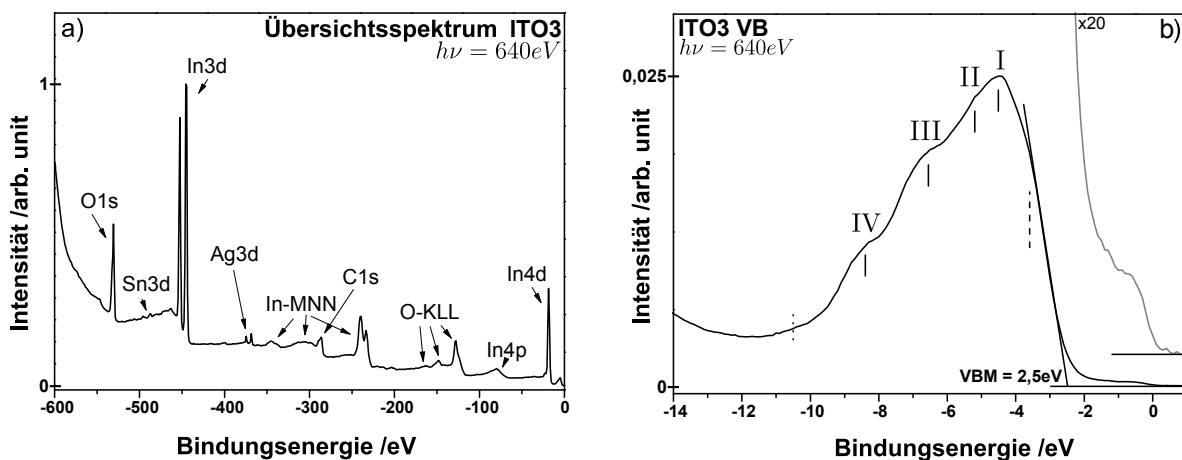


Abbildung 41: Übersichts- (a) und Valenzbandspektrum (b) des ITO3 Einkristalls.

Die Struktur des Valenzbandes bei 640eV ist in Abbildung 41b gezeigt. Es besteht aus vier Komponenten (I-IV), welche sich bei -4,5eV (I), -5,3eV (II) -6,6eV (III) und -8,4eV (IV) Bindungsenergie befinden. Ein Vergleich mit den Valenzbandspektren der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristalle (Abbildung 40c; 33c) zeigt, dass an der niederenergetischen Flanke von Komponente I eine Schulter ausgemacht werden kann, welche gestrichelt angedeutet ist. Diese befindet sich bei -3,6eV und sorgt für eine Verschiebung des über die Flanke abgeschätzten VBM hin zu geringer Bindungsenergie. Das VBM ergibt sich zu 2,5eV, was dem kleinsten Wert aller untersuchten Proben entspricht. Diese Beobachtung widerspricht den in der Literatur angegebenen Ergebnissen, nach welchen eine Zinndotierung im  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine Verschiebung des VBM zu höheren Bindungsenergien nach sich zieht [Körb10]. Die im ITO3 gefundene Schulter konnte von Körber et al. nicht gefunden werden, was ggf. auf eine Verringerung des Wirkungsquerschnitts bei den dort verwendeten höheren Photonenenergien zurückzuführen ist. Der Einfluss des Zinnanteils sollte sich hingegen in der Existenz eines weiteren Signals im Valenzband bei etwa -10,5eV äußern (im Spektrum gepunktet). Es zeichnet sich jedoch kein merklicher Unterschied zwischen ITO3 und den  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristallen (INO27, CT4) ab. Die vordere Kante des Valenzbandes mit dem charakteristischen Signal bei 0,7eV ist vergrößert in grau dargestellt. Das ITO zeigt die deutlichste Ausprägung dieses Signals.

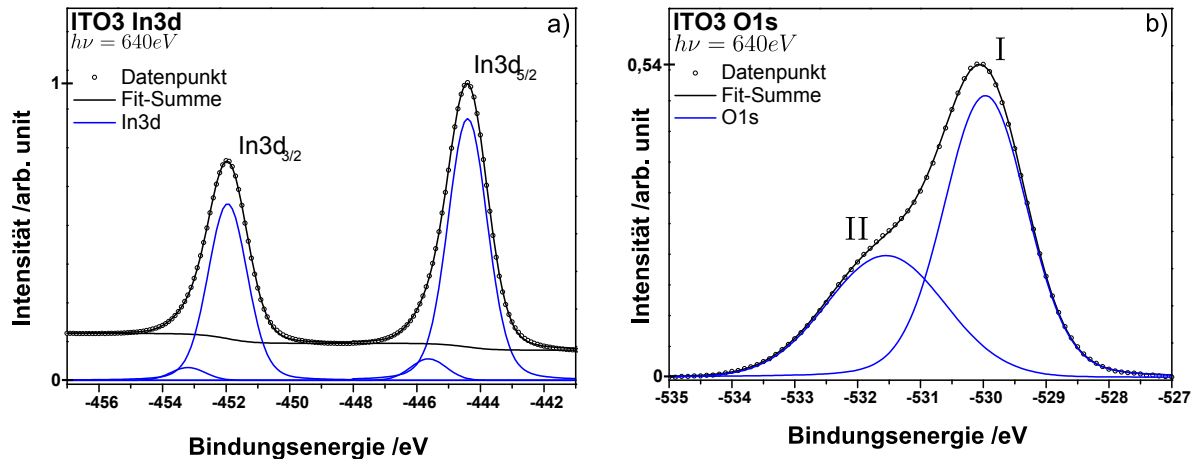


Abbildung 42: Rumpfniveauspektren des Indiums (a) und des Sauerstoffs (b) des ITO Einkristalls.

Die  $\text{In}3d$ -Rumpfniveaus des ITO3 sind in Abbildung 42a gezeigt. Sie zeigen die typische Aufspaltung von 7,6eV und sind bei -444,4eV ( $\text{In}3d_{5/2}$ ) und -452eV ( $\text{In}3d_{3/2}$ ) anzutreffen. Analog zu den zuvor beschriebenen Einkristallen zeichnet sich eine Doppelsignalstruktur innerhalb der  $\text{In}3d_{5/2}$ - sowie  $\text{In}3d_{3/2}$ -Signale ab. Die kleinere der beiden Komponenten ist dabei um 1,2eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Es wurden daher jeweils zwei Voigt-Signale für die Anpassung des Spektrums herangezogen. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie auch für die  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kristalle weist die Hauptkomponente die größere Halbwertsbreite (1,45eV) auf. Entgegen den für die  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle erhaltenen Daten konnte der Anteil der kleineren Komponente am Gesamtspektrum zu 6,1% bestimmt werden (rel. Intensitätsverdopplung).

Abbildung 42b zeigt das zu ITO3 gehörige Rumpfniveau des Sauerstoffs. Wiederum sind zwei Signale erkennbar, wobei die Hauptkomponente bei -530eV zu finden ist. Mit einer Verschie-

bung von 1,6eV zu höherer Bindungsenergie ist die Nebenkompente bei -531,6eV anzutreffen. Die Hauptkomponente weist neben ihrer geringeren FWHM (1,6eV) wiederum einen Gauß- und einen Lorentzanteil auf. Für die Nebenkompente konnte im Gegenzug eine FWHM von 2,2eV mit ausschließlichem Gaußanteil bestimmt werden. Sie ist mit einem Anteil von 36,7% an der Gesamtintensität ebenfalls stärker aufgeprägt als für die  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle. Das aus den Signalintensitäten bestimmte Verhältnis zwischen Indium und Sauerstoff wurde für O:In zu 1,26 ( $\text{In}_2\text{O}_{2,5}$ ) ermittelt, was einer Abweichung vom stöchiometrischen Elementverhältnis von 15,5% entspricht. Der Anteil des Zinns konnte zu 1,16% bestimmt werden. An dieser Stelle sei angeführt, dass der Anteil des  $\text{SnO}_2$  am Sauerstoffsignal nicht für die Berechnungen mit in Betracht gezogen wurde. Ein Vergleich mit an der HUB durchgeführten EDX-Messungen zeigt dass der ermittelte Gehalt für Sauerstoff deutlich zu gering ausfällt. An der HUB wurde ein Elementverhältnis von  $\text{In}_2\text{O}_4\text{Sn}_{0,25}$  ermittelt, was einem Anteil von 4% Zinn entsprechen würde.

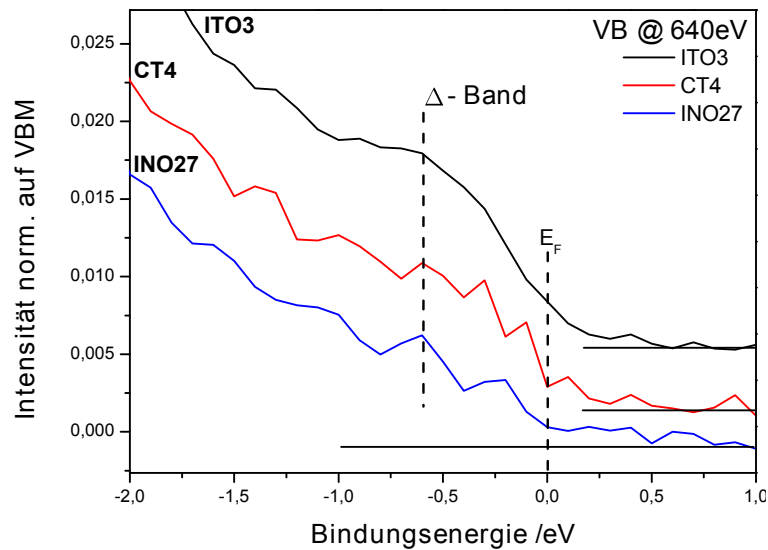


Abbildung 43: Vergleich des  $\Delta$ -Bandes für die ITO3, CT4 und INO27 Einkristalle ( $E_{ph} = 640\text{eV}$ ). Lage (-0,7eV) und Intensität des Bandes sind für die drei Proben vergleichbar.

Ein Vergleich des  $\Delta$ -Bandes für die Einkristalle INO27, CT4 und ITO3 ist in Abbildung 43 dargestellt. Von den gezeigten Spektren weist das ITO das am stärksten ausgeprägte  $\Delta$ -Band auf.



## XAS Untersuchungen am ITO3 Einkristall

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Röntgenabsorptionsdaten des ITO3 Einkristalls vorgestellt werden. Aufgenommen wurden die Spektren im TEY-Modus in der ASAM Messstation. Abbildung 44a zeigt den Photonenenergiebereich von 444-464eV, in welchem die Indium  $M_5$ - (444,4eV) und  $M_4$ -Kante (452eV) angesiedelt sind (gestrichelt). In Analogie zu dem in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Spektrum für INO27 weist jede der beiden Kanten vier Komponenten (I-IV) auf. Die Beiträge der  $M_5$ -Kante sind energetisch bei 448,6eV ( $I_5$ ), 451,1eV ( $II_5$ ), 452,2eV ( $III_5$ ) und 453,4eV ( $IV_5$ ) zu finden. Ihre Pendanten befinden sich um 7,6eV zu höherer Photonenenergie verschoben.

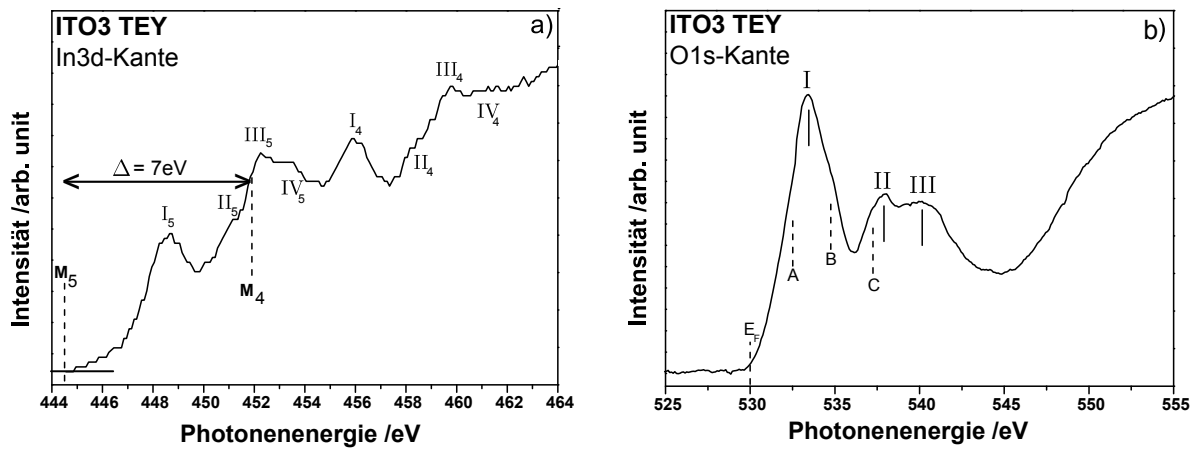


Abbildung 44: Absorptionsmessungen am ITO3 Einkristall. a) In3d-Kante, b) O1s-Kante.

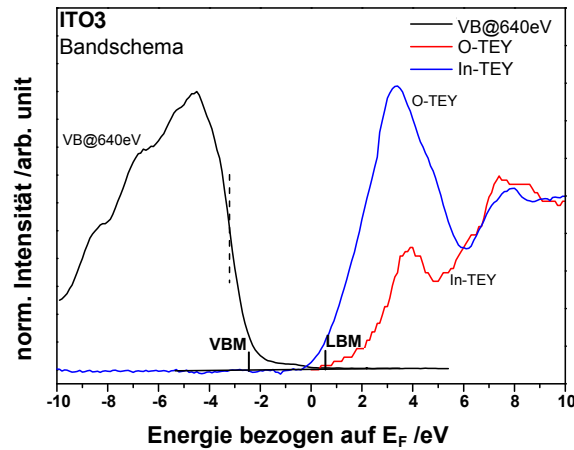


Abbildung 45: Bandschema des ITO3 Einkristalls, zusammengesetzt aus Valenzband bei 640eV und der Absorption an den In3d- und O1s-Kanten.

Das normierte Absorptionsspektrum an der Sauerstoffkante ist für den Photonenenergiebereich von 525eV bis 555eV in Abbildung 44b dargestellt. Die Fermienergie wurde aus den XPS Daten zu 530eV bestimmt und ist gestrichelt markiert. Im Spektrum sind deutlich drei Absorptionssignale bei (I): 533,5eV, (II): 538,1eV und (III): 540,2eV erkennbar. Für das erste Signal (I)

können zudem zwei Schultern (A, B) registriert werden. Die Erste der beiden (A) befindet sich 1eV unterhalb des Absorptionssignals, die Zweite 1,3eV (B) oberhalb. Eine ähnliche Begebenheit konnte auch im Sauerstoffspektrum des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kristalls INO27 gefunden werden (Abb. 34b). Auch das zweite Absorptionssignal (II) ist mit seiner Schulter (C), 0,9eV unterhalb von II, identisch zum reinen Indiumoxid. Einzig in Komponente III zeigen sich Unterschiede. So ist diese für das ITO3 zwar klar erkennbar, besitzt aber keine Feinstruktur wie sie für INO27 beobachtet werden konnte. Besagte Feinstruktur wurde von Cho et al. [Chod09] der Hybridisierung von  $\text{O}2p$ - und  $\text{In}5s/p$ -Zuständen zugeschrieben.

Die kombinierte Zustandsdichte des Valenzbandes sowie die partiellen (O; In) Zustandsdichten des Leitungsbandes sind in Abbildung 45 zu einem Banddiagramm zusammengefasst. Es ist ein Energiebereich von  $\pm 10\text{eV}$  um die Fermienergie gezeigt. Aus der Kombination der dargestellten Zustandsdichten lässt sich die Bandlücke des ITO3 abschätzen. Dabei werden VBM und LBM aus den Flanken des Valenzbandes bzw. des Sauerstoffs bestimmt. Für das VBM ergibt sich so ein Wert von  $-2,4\text{eV}$ , das LBM liegt bei  $0,5\text{eV}$ . Die elektronische Bandlücke ist somit  $2,9\text{eV}$  breit. Aufgrund der bereits in Kap. 4.4 beschriebenen gleichartigen Symmetrie von Valenz- und Leitungsband liefern erst Zustände, welche  $0,8\text{eV}$  (gestrichelt) unterhalb des VBM liegen, Beiträge zu optischen Übergängen. Somit ergibt sich die optische Bandlücke zu  $3,7\text{eV}$  was dem in der Literatur zitierten Wert entspricht.

## 5.5 Polaronband im $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$

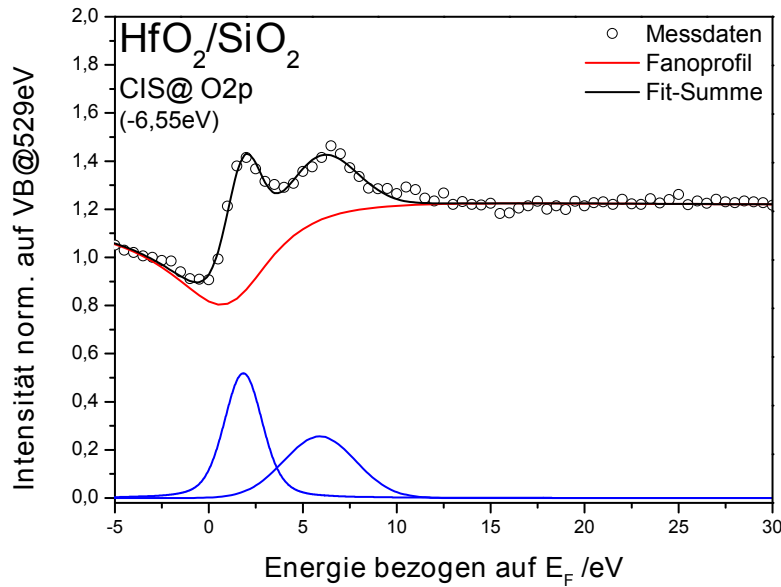


Abbildung 46: Anpassung des Polaronbands des  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  auf dem Valenzbandmaximum ( $\text{O}2p$ ; CIS@-6,55eV). Der Datensatz ist entnommen aus den resPES-Messungen von M. Michling [Mich13] (S. 76). Das Spektrum wurde mit einem Fanoprofil ( $q = 0,22$ ,  $\Gamma = 6,6\text{eV}$ ) und zwei Voigt-Signalen reproduziert.

Abbildung 46 zeigt die Anpassung des Polaronbands der mittels ALD gewachsenen  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ -

Probe. Die Messdaten sind dem resPES-Datensatz von [Mich13] (S. 76) entnommen, wo auch weitere Details der Synchrotron XPS und XAS Untersuchungen der Probe gefunden werden können. Das Polaronband entspricht dem CIS auf dem Valenzbandmaximum ( $O2p$ ), welches bei  $E_{EA} = -6,55\text{eV}$  befindlich ist. Normiert wurde das Spektrum auf 529eV Photonenenergie (-3eV bezogen auf  $E_F$ ). Das Spektrum gleicht in seinem Verlauf dem Polaronband der INO25 Probe (Antiresonanz und Doppelsignalstruktur). Die Anpassung des Spektrums erfolgte über eine Fanoresonanz ( $q = 0,22$ ;  $\Gamma = 6,6\text{eV}$ ). Daneben wurde der Doppelsignalstruktur mit zwei Voigt-Signalen bei +2eV (bzgl.  $E_F$ ; FWHM = 2,3eV) und +4,5eV (bzgl.  $E_F$ ; FWHM = 6eV) Rechnung getragen.



## 6 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse hinsichtlich der auftretenden Faninterferenzen diskutiert werden. Im Mittelpunkt stehen dabei jeweils die den Interferenzen zugrundeliegenden Anregungsmechanismen. Für ausgewählte Materialien wird weiterhin der Bezug zwischen auftretenden *multi-hole* Auger-Zerfällen und der Ausprägung des Interferenzprofils (Stärke des Fanoparameters) aufgezeigt.

Im ersten Teil liegt der Fokus auf den untersuchten Graphenflocken und dem HOPG. Das am  $\sigma$ -Band auftretende Interferenzprofil wird *Participant*-Zerfällen unter Beteiligung von *interlayer-excitonen* zugeschrieben. Die Variation des Interferenzprofils zwischen HOPG, welches einen Fanoparameter von  $q = 0,95$  aufweist, und den untersuchten Graphenflocken ( $q = 0,4$ ) wird hinsichtlich der beobachteten 3h und 4h Auger-Zerfälle diskutiert.

Danach werden die untersuchten Kupferoxide hinsichtlich ihres Grundzustandes diskutiert. Sie lassen sich in Abhängigkeit der Besetzung ihrer  $\text{Cu}3d$ - und  $\text{Cu}4s$ - Niveaus allen drei definierten Bereichen des Fanoparameters zuordnen.

Zum Abschluss werden die TCOs ( $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO Einkristalle) als Vertreter der Materialien mit  $q \approx 0$  diskutiert. Die Existenz eines, an der Fermikante befindlichen, teilbesetzten Energiebandes ( $\Delta$ -Band) führt in beiden Materialien zu Antiresonanzen im Polaronband. Als Konsequenz der Teilbesetzung des  $\Delta$ -Bandes werden +4h und -4h Auger-Zerfälle beobachtet.

## Ordnung der untersuchten Materialsysteme hinsichtlich ihrer Fanoparameter

Wie im Kapitel 3.3 vorgeschlagen, sind die untersuchten Materialsysteme in Tabelle 6 in Bezug auf ihre Fanoparameter zusammengefasst.

Für Systeme mit einem Fanoparameter im Bereich von Eins (0,7-10) werden neben Fanointerferenzen ebenfalls der 3h Auger-Zerfall (HOPG,  $q = 0,95$ ) beobachtet. Diese 3h Auger-Zerfälle (Kap. 2.5, Abb. 7) wiederum sind ein Nachweis für eine hohe Anzahl kombinierter *Spectator-Participant*-Zerfälle für Photonenenergien im Bereich der jeweiligen Resonanzen. Sie beruhen auf der Formation lokalisierter Zustände (Exzitonen (HOPG), CT-Zustände (CuO)) innerhalb der Bandlücke des Materials.

Ein anderes Bild zeigt sich für Systeme mit einem Fanoparameter nahe Null ( $0 < q < 0,7$ ). In diesen Materialien werden vornehmlich  $\pm 4h$  Auger-Zerfälle (A0-2,  $q = 0,4$ ) beobachtet. 4h Auger-Zerfälle, deren Grundlage kombinierte *Spectator*-Zerfälle (Abb. 8) sind, sind ein starker Hinweis auf die Existenz von Elektronen in formal unbesetzten Zuständen.

q	Material/Probe
0	A0-2, A0-4 / Cu-Me / INO25/ ITO3 / HfO <sub>2</sub> R
1	HOPG / MA07 / CuO
>100	BiSCO

Tabelle 6: Ordnung der untersuchten Materialsysteme anhand ihres Fanoparameters  $q$ . Wie in der Diskussion der jeweilige Systeme (Kap. 6.1-6.5) gezeigt wird, korrelieren Systeme mit  $q = 1$  mit 3h Auger-Zerfällen, während Systeme mit einem  $q = 0$  vor allem  $\pm 4h$  Auger-Zerfälle zeigen.

## 6.1 HOPG und Graphenflocken

Im Folgenden werden die Faninterferenzen im  $\sigma$ -Band für HOPG und für beide Typen Graphenflocken diskutiert, beginnend mit dem Anregungsmechanismus im HOPG. Weiterhin werden die  $q$ -Parameter und die daraus folgenden Systemparameter diskutiert. Im Anschluss erfolgt der Bezug zu beobachteten Auger-Zerfällen in den Systemen.

### 6.1.1 Resonante Anregungen im HOPG

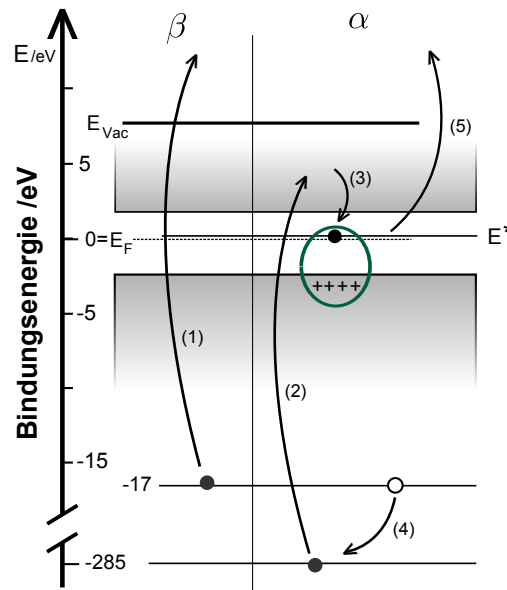


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Anregungsmechanismen, welche zur Ausprägung der Faninterferenz für HOPG im CIS -17eV führen. Der Anregungskanal  $\alpha$  beschreibt die resonante Anregung mit anschließendem *Paricipator*-Zerfall.  $\beta$  beschreibt die direkte Photoemission aus dem  $\sigma$ -Band des Kohlenstoffs.

Die in Kap. 5.1 vorgestellten Ergebnisse der resPES-Daten an der  $C1s$ -Kante zeigen sowohl für HOPG als auch die untersuchten Graphenflocken ein Fanoprofil entlang der Bindungsenergie des  $\sigma$ -Bandes (CIS -17eV). Der folgende Abschnitt dient der Beschreibung der zugrundeliegenden Anregungsmechanismen. Diese sind für das HOPG in Abbildung 47 schematisch dargestellt. Aus Kap. 3.2 ist ersichtlich, dass als Grundvoraussetzung von Fanoprofilen zwei konkurrierende Anregungspfade der detektierten Elektronen existieren müssen, welche zudem zum selben Endzustand des Systems führen. In Abbildung 47 sind diese mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet. Der Pfad  $\beta$  (1) entspricht dabei der direkten Photoemission aus dem  $\sigma$ -Band, deren Elektronen eine Bindungsenergie von -17eV aufweisen. Die direkte Photoemission bildet für den gezeigten Photonenenergiebereich die Grundintensität entlang der CIS -17eV Spektren. Vor der  $C1s$ -Resonanzkante (285,5eV,  $\pi_1^*$ ) zeigt sich die der Faninterferenz zugeordnete Antiresonanz. Dies weist darauf hin, dass der konkurrierende Prozess ( $\alpha$ ) erst für Photonenenergien einsetzt, welche resonante Anregungen in die ersten unbesetzten Energieniveaus erlaubt. In der rechten Bildhälfte von Abb. 47 ist dieser Anregungsprozess ( $\alpha$ ) veranschaulicht.

Im ersten Schritt erfolgt die resonante Anregung von  $C1s$ -Rumpfelektronen (2) in unbesetzte Zustände des  $\pi^*$ -Bandes. Im so angeregten System erfolgt die Neuordnung der Ladungen im Valenzband. Es kommt zur Ausbildung einer Polarisationswolke (Ansammlung positiver Ladungen im Valenzband, grün), welche das zuvor angeregte Elektron in ein effektiv niedrigeres Energieniveau zwingt (3). Das Elektron wird durch diese Relaxation in das leere Energieniveau (*exciton-level*,  $E^*$ ) lokalisiert und durch die Exzitonenbindungsenergie stabilisiert [Rich14a] (hohe Lebensdauer). Nachfolgend kommt es zur Neutralisation des Lochs im Rumpfniveau durch ein Elektron aus dem nächst höher gelegenen ( $\sigma$ ) Energieniveau (4). Die dabei freiwerdende Energie kann (unter anderem) auf das sich in  $E^*$  befindliche Elektron übertragen werden, welches dann den Festkörper verlässt (5). Der beschriebene Prozess (2)-(5) entspricht einem *Participant*-Zerfall. Es sei erwähnt, dass es für hinreichend große Lebensdauern der Elektronen in  $E^*$  zu weiteren Anregungsprozessen (*multi-hole*-Augers) innerhalb des Festkörpers kommen kann.

### 6.1.2 Diskussion der Interferenzbedingungen

Fanointerferenzen unterliegen einer Reihe von Bedingungen, welche an dieser Stelle diskutiert werden sollen. Zum einen müssen  $\alpha$  und  $\beta$  zum selben Endzustand des Systems führen. Dieser ist im Falle des HOPG ein 1-Loch-Endzustand im  $\sigma$ -Band. Weiterhin müssen die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen (Kohärenzbedingung). Dies ist durch die hohe Anzahl resonant angeregter Elektronen im Bereich der  $C1s$ -Kante gegeben. Nicht zuletzt muss das diskrete Energieniveau ( $E^*$ ) von  $\alpha$  unbesetzt sein, was natürlich für Leitungsbandzustände aber auch für *interlayer-excitonen* [Rich14a] gegeben ist. Derartige Exzitonen sind das Resultat der Wechselwirkung zwischen den Graphen-Monolagen im HOPG. Auch kommt es an Grenzflächen (Stufen, Löcher) zur Ausbildung energetischer Zustände innerhalb der Bandlücke des HOPG (4,7eV am M-Punkt, Vgl. Abb. 12). Elektronen, welche in unbesetzte Leitungsbandzustände angeregt wurden ((2) in Abb. 47), können aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit im HOPG leicht in derartige Exzitonen bzw. Grenzflächenzustände abwandern. Aus den in Kap. 5.1.2 vorgestellten Anpassungen der CIS-17eV Spektren konnte die Lage der Energieniveaus ( $E^*$ ) bestimmt werden. Diese liegen nahe der Fermienergie. Der ermittelte Fanoparameter ( $q=0,95$ ) lässt auf eine große relative Besetzung von  $E^*$  schließen. Die spektrale Breite von  $E^*$  liefert mit  $\tau=0,6\text{fs}$  einen typischen Wert für *Participant*-Zerfälle (0,5fs).

Die aus den resPES-Daten erhaltenen Spektren der Graphenflocken A0-4 & A0-2 (Abb. 21) zeigen im Bereich des  $\sigma$ -Bandes ein analoges Verhalten (Lage der  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$ ,  $\pi_3^*$ ,  $\sigma$ -Resonanzen), wie es für HOPG beobachtet wurde. Sie unterscheiden sich jedoch in den Intensitäten der Resonanzen sowie durch eine weniger stark ausgeprägte Antiresonanz unmittelbar vor der  $C1s$ -Resonanz. Beides deutet auf einen Rückgang des relativen Anteils der Fanointerferenz am Gesamtspektrum hin. Der sich aus der Anpassung ergebende Fanoparameter von  $q=0,4$  bestätigt diese Annahme.  $\alpha$  scheint unterdrückt, was durch die zu erwartende geringere Anzahl an *interlayer-excitonen* aber auch Grenzflächenzuständen erklärt werden kann. Grenzflächenzustände sind ausschließlich an den Rändern der Flocken zu erwarten. Sie treten für beide Typen in ähnlicher Häufigkeit auf (Abb. 14). Beides führt zum verringerten Wert des Fanoparameters  $q$ .



### 6.1.3 Wechselbeziehung Fanointerferenz & *multi-hole*-Auger

Wie obenstehend gezeigt wurde, begründet sich der Fanoparameter  $q \approx 1$  des HOPG in dessen *Participant*-Zerfall über die exzitonischen Niveaus. Ist diesem ein *Spektator*-Zerfall vorgelagert (kohärent), erfolgt die Ausbildung des 3h Augers (S+P), welcher sich im 2D Konturplot durch dessen charakteristischen Anstieg von  $67,5^\circ$  äußert. Für HOPG wurde dieser Auger-Zerfall bereits durch M. Richter [Rich13] ausführlich beschrieben. Des Weiteren wurden im Rahmen von [Rich13] Untersuchungen von Auger-Zerfällen für beide Graphenflockentypen durchgeführt. Diese zeigten das Auftreten von 4h Auger-Zerfällen (S+S) in A0-4 & A0-2. Die bei 4h Augers auftretenden *Spektator*-Zerfälle führen aber entgegen den *Participatoren* zu einem der direkten Photoemission verschiedenen Endzustand und bilden keinen Anteil am Fanoprofil, was sich in einem  $q$ -Wert nahe Null äußert.

### 6.1.4 Zusammenfassung HOPG/Graphenflocken

Wie gezeigt werden konnte, sind die Grundlage der beobachteten Fanointerferenzen im HOPG *interlayer-excitonen* und für die Graphenflocken Zustände an den Flockenrändern. Für großflächiges Graphen ist daher kein Auftreten von Fanoprofilen zu erwarten. Dies konnte durch resPES-Untersuchungen von ML-Graphen auf Ni(111), Cu und SiO<sub>2</sub> [Rich13] bestätigt werden. Interessant sind Untersuchungen zu Interferenzmechanismen im Bezug auf Graphen-Metall-Verbindungen, wie sie für die Anwendung in der Elektronik benötigt werden.

## 6.2 Diskussion der Untersuchungen an den SiO<sub>2</sub>-Proben MA07 & IHP09

Die Ergebnisse der untersuchten SiO<sub>2</sub> Proben werden nachfolgend diskutiert, beginnend mit dem Absorptionsspektrum der MA07 Probe, für welche das Auftreten einer Fanointerferenz im CFS Spektrum beobachtet wird. Es werden die zugrundeliegenden Anregungen diskutiert und im Anschluss der Bezug zu weiteren XAS-Messmethoden (TEY, TFY), welche keine Interferenz zeigen, dargestellt.

### Fanoresonanz im CFS MA07

Das in Abbildung 24 gezeigte CFS-Spektrum ( $E_{kin} = 50\text{eV}$ ) des SiO<sub>2</sub> MA07 zeigt das Auftreten einer Fanoresonanz. Für hinreichend hohe Photonenenergien kommt es zur Anregung von Si2*p*-Rumpfelektronen in unbesetzte Si3*s*- ( $E_{ph} = 105,6\text{eV}$ ) bzw. Si3*p*- ( $E_{ph} = 108,4\text{eV}$ ) Niveaus. Es sei daran erinnert, dass der Übergang Si2*p* → Si3*p* im Silizium dipolerlaubt ist (Vgl. Kap. 5.2.1). Das angeregte System ( $h^+$  im Si2*p*) kann via Elektronen aus dem Valenzband befüllt werden. Die dabei frei werdende Energie kann im Folgenden durch einen Augerzerfall (Si-L<sub>2,3</sub>VV) oder per *Participator*-Zerfall abgebaut werden. Die Si L<sub>2,3</sub>VV Augers treten im Bereich von 70eV-87eV (L<sub>3</sub>M<sub>1</sub>M<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>) kinetischer Energie auf. Im Falle eines *Participator*-Zerfalls ist der Endzustand des Systems für Anregungen nach A und D<sub>1/2</sub> (Abb. 24) ein 1-Loch-Endzustand im Valenzband. Die emittierten *Participator*-Elektronen können interferieren, wodurch es zur Fanointerferenz kommt. Die unbesetzten Si3*p*-Zustände bilden ein Band von 1,55eV Breite. Die unbesetzten Si3*s*-Zustände können als diskretes Energieniveau (FWHM = 0,39eV) angesehen werden. Die Aufspaltung der D-Signale begründet sich in der Spin-Bahn-Auspaltung des Si2*p*. Eine Bestätigung dafür liefert die aus der Anpassung des Spektrum bestimmte Lage von  $E^* = 106,9\text{eV}$ . Diese weicht 500meV von der experimentell bestimmten Position von D ab.

### Informationsselektion

Wie zuvor diskutiert wurde, begründet sich die im CFS Spektrum des SiO<sub>2</sub> (MA07) auftretende Fanointerferenz in *Participator*-Zerfällen nach Anregung von Si2*p*-Rumpfelektronen. *Participatoren* sind integraler Bestandteil des Spektrums an Relaxationsprozessen. Die begleitende Fanointerferenz hingegen wird ausschließlich in der CFS-Spektroskopie beobachtet. XAS-Spektren, welche mittels Verfahren wie TEY oder TFY (Abb. 26) Spektroskopie aufgenommen wurden, zeigen keine Interferenz. Dies liegt in der Natur dieser Messmethoden (Vgl. Kap. 2.3). In der CIS- und CFS-Spektroskopie (*partial yields* (pY)) werden selektiv emittierte Elektronen bestimmter kinetischer Energie, welche aus Folgeprozessen der Photoabsorption stammen, betrachtet. Zwischen diesen, den Festkörper verlassenden Elektronen kann es zu Interferenzeffekten kommen. TEY und TFY hingegen bilden die unbesetzten Zustände durch Elektronenrückfluss bzw. Photonenemission ab. Emittierte Elektronen können demzufolge nicht detektiert werden und diese Messmethoden können keine Informationen über Interferenzeffekte liefern.

## 6.3 Diskussion Kupferoxide

Nachfolgend werden die Ergebnisse der resPES-Messungen am Cu-Metall, CuO und BiSCO diskutiert. Es werden die bei resonanter Anregung an der Cu2*p*- sowie O1*s*-Kante auftretenden Emissionskanäle und die resultierenden Resonanzprofile der CIS-Spektren auf dem Cu3*d* (VB,  $E_{Bind} = -3,5\text{eV}$ ) beleuchtet.

### 6.3.1 Diskussion der Zerfallskanäle

#### resPES Cu2*p*-Kante

Die Zustandsänderungen bei resonanter Anregung an der Cu2*p*-Kante für Cu-Metall, CuO und BiSCO sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Im Fanobild kann es zur Interferenz von Photoelektronen kommen, wenn Grund- und Endzustand des Systems identisch sind, jedoch die zum Endzustand führenden Anregungskanäle ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) sich unterscheiden. Für Kanal  $\beta$  kann die direkte Photoemission aus dem Cu3*d* angesetzt werden.  $\alpha$  hingegen benötigt eine indirekte Anregung über ein dem Cu3*d*-Niveau verschiedenen (diskreten) Energiezustand.

	Grundzustand	Zwischenzustand	Endzustand
Cu-Metall	$\text{Cu}3d^94s^2$	$\text{Cu}2p^53d^{10}4s^2$	$\text{Cu}3d^84s^2$
CuO	$\text{Cu}3d^94s^0$	$\text{Cu}2p^53d^{10}4s^0$ $\text{Cu}2p^53d^94s^1$	$\text{Cu}3d^84s^0$
BiSCO	$\text{Cu}3d^74s^2$	$\text{Cu}2p^53d^84s^2$	$\text{Cu}3d^64s^2$

Tabelle 7: Zusammenfassung der Zustandsänderungen bei resonanter Anregung ( $\alpha$ ) an der Cu2*p*-Kante (931eV) für Cu-Metall, CuO und BiSCO. Die zugehörigen CIS-Spektren auf dem Cu3*d* ( $E_{Bind} = -3,5\text{eV}$ ) sind in Abbildung 29 gezeigt.

Für die Cu-Metall Probe zeigt sich, dass resonante Anregungen aus dem Cu2*p* ausschließlich in das letzte unbesetzte Cu3*d*-Niveau erfolgen können (Abb. 48). Der nachgestellte Zerfall, in welchen zwei Cu3*d*-Elektronen ( $\beta$ ) involviert sind, gleicht dem der direkten Photoemission. Zu erwarten wäre daher eine Summierung der Intensitäten der einzelnen Anregungskanäle. Beobachtet wird jedoch deren Verringerung (Antiresonanz). Grund dafür sind weitere Zerfallskanäle, welche in verschiedenen Endzuständen ( $\text{Cu}3d^94s^1$ ,  $\text{Cu}3d^{10}4s^0$ ) resultieren und nicht zur Intensität des CIS auf dem Cu3*d* beitragen. Die Cu4*s*-Niveaus, welche als diskrete Energiezustände für  $\alpha$  fungieren könnten, sind bereits vollständig besetzt und eine resonante Anregung in diese ist daher ausgeschlossen.

Im Falle des CuO zeigt sich ein grundlegend anderes Bild. Aus dem Cu2*p* kann resonant sowohl in das Cu3*d*- als auch in die unbesetzten Cu4*s*-Niveaus angeregt werden. Als Konsequenz ist zum Ersten eine Intensitätserhöhung aufgrund der zusätzlichen Anregung in die Cu4*s*-Niveaus zu erwarten, zum Zweiten ist mit der Anregung über die Cu4*s* ein alternativer Anregungskanal

( $\alpha$ ) zur direkten Photoemission gegeben. Es kann zur Interferenz nach Fano kommen. Beides wird für das CuO beobachtet (Vgl. Abb. 29). Die Intensität steigt für Photonenenergien an den  $\text{Cu}2p_{3/2}$ - und  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Niveaus stark an. Weiterhin sind den beiden Resonanzen Unterschwinger vorgelagert. Das Spektrum zeigt den typisch asymmetrischen Verlauf eines Fanoprofils mit  $q = 4,2$ .

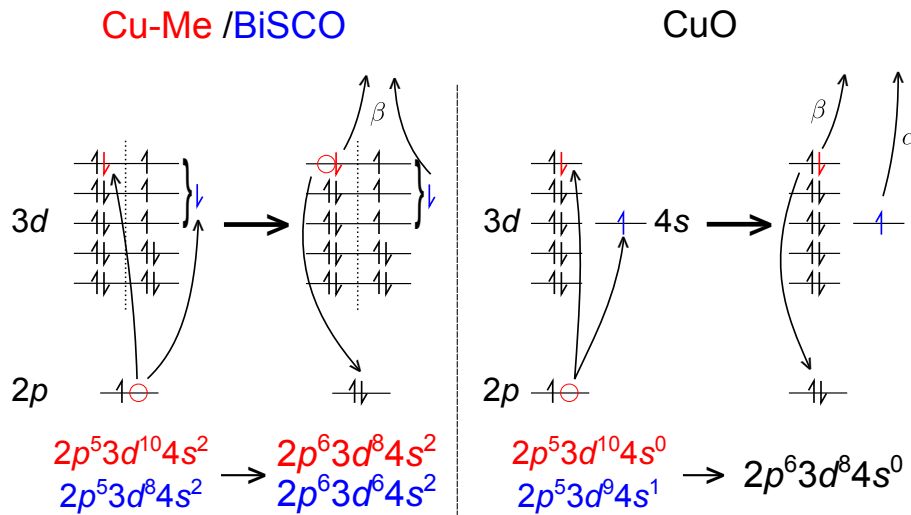


Abbildung 48: Zerfallskanäle der Kupfer (Cu-Metall) und Kupferoxide (BiSCO/CuO) nach resonanter Anregung an der  $\text{Cu}2p$ -Kante.

BiSCO zeigt Analogien zum Cu-Metall. In seinem Grundzustand sind ebenfalls die  $\text{Cu}4s$ -Niveaus vollständig befüllt. Somit ist keine Grundlage für eine konkurrierende Anregung ( $\alpha$ ) gegeben. Das  $\text{Cu}3d$ -Niveau des BiSCO ist in dessen Grundzustand jedoch weit weniger stark besetzt (drei freie Plätze), was in einer erhöhten Anzahl resonanter Anregungen resultiert. Der Zerfall dieser Zwischenzustände ist mit der direkten Photoemission gleichzusetzen oder führt zu verschiedenen Endzuständen ( $\text{Cu}3d^7 4s^1$ ,  $\text{Cu}3d^8 4s^0$ ) des Systems. Im CIS-Spektrum (Abb. 29) wird ein ausschließlich starkes Ansteigen der Intensität an den  $\text{Cu}2p$ -Kanten beobachtet. Eine der Resonanz vorgelagerte Antiresonanz ist nicht zu erkennen. Dies lässt auf eine normale  $\text{Cu}3d$ -Emission schließen.

## resPES O1s-Kante

Tabelle 8 zeigt die Zustandsänderungen bei resonanter Anregung an der O1s-Kante in leere O2p-Zustände für CuO und BiSCO. Voraussetzung für Anregungen aus dem O1s-Rumpfniveau in O2p-Zustände ist ein *charge transfere* (CT) vom Sauerstoff (Ligand L = O2p<sup>5</sup>) zum Kupfer. Bei CuO kann dieses Elektron wahlweise das letzte Cu3d- oder eines der leeren Cu4s-Niveaus befüllen. Das resonant angeregte System (O2p<sup>5</sup> → O1s<sup>1</sup>O2p<sup>6</sup>) kann durch Emission eines Cu3d Elektrons oder des CT-Elektrons relaxieren. Die Emission des Cu3d-Elektrons gleicht der direkten Photoemission, was erwartungsgemäß in einer Intensitätserhöhung resultieren würde. Es wird jedoch Antiresonanz an der O1s-Kante beobachtet (Vgl. Abb. 31), was ein Hinweis auf einen alternativen Relaxationskanal (Emission des CT-Elektrons) ist.

	Grundzustand	Zwischenzustand	Endzustand
CuO	$\text{Cu}[3d^9 4s^0]^{+1}\text{L}$ O2p <sup>5</sup>	$\text{Cu}[3d^9 4s^0]^{+1}\text{L}$ O1s <sup>1</sup> 2p <sup>6</sup>	$\text{Cu}[3d^8 4s^0]^{+1}\text{L}$ O2p <sup>5</sup>
BiSCO	$\text{Cu}[3d^7 4s^2]^{+1}\text{L}$ O2p <sup>5</sup>	$\text{Cu}[3d^7 4s^2]^{+1}\text{L}$ O1s <sup>1</sup> 2p <sup>6</sup>	$\text{Cu}[3d^6 4s^2]^{+1}\text{L}$ $\text{Cu}[3d^7 4s^1]^{+1}\text{L}$ O2p <sup>5</sup>

Tabelle 8: Zusammenfassung der Zustandsänderungen bei resonanter Anregung an der O1s-Kante (531eV) für CuO und BiSCO. Die zugehörigen CIS-Spektren auf dem Cu3d ( $E_{\text{Bind}} = -3,5\text{eV}$ ) sind in Abbildung 31 gezeigt.

Im Fall von BiSCO kann das CT-Elektron ausschließlich in eines der leeren Cu3d-Niveaus gehen. Das angeregte System kann dann lediglich über normale Cu3d Emission relaxieren. Diese Emission sollte ähnlich stark wie für das CuO ausgeprägt sein. Das CIS Spektrum in Abbildung 31 zeigt im Gegensatz zum CuO drei Resonanzen. Dies deutet auf eine bevorzugte Emission des CT-Elektrons hin.

Die Emission des CT-Elektrons kann für BiSCO ausschließlich aus dem Cu3d-Niveau erfolgen. Für CuO kann sich dieses auch in einem der Cu4s-Niveaus befinden und trägt bei Emission nicht zur Intensität des CIS auf dem Cu3d bei.

### 6.3.2 Entwicklung der q-Parameter in Abhängigkeit des Kupfergrundzustandes

Der Vergleich der CIS-Spektren auf dem Cu3d in Abbildung 29 zeigt für die untersuchten Proben stark variierende Intensitätsverläufe, welche verschiedenen Fanoparametern zugeordnet wurden. Der Fanoparameter (q), dessen Quadrat das Verhältnis der Anregungskanäle ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) widerspiegelt (Gl. 16), erstreckt sich von  $q \approx 0$  für die Cu-Metall Probe über  $q \approx 1$  für das CuO bis hin zu  $q > 10$  für BiSCO. Wie in den vorhergehenden Unterkapiteln gezeigt werden konnte, erfolgt für das Cu-Metall keine Anregung über  $\alpha$ , was wiederum  $q = 0$  nach sich zieht. Das Cu-Metall Spektrum zeigt die zu erwartende Antiresonanz, welche aber nicht symmetrisch um die Cu2p<sub>3/2</sub>

Resonanz angeordnet ist (Vgl. Abb. 9 Fanolinienprofile). Es ist vielmehr eine Überlagerung zweier Fanoprofile erkennbar, eine der  $\text{Cu}2p_{3/2}$  und die andere der  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Kante zugehörig.

Dem CIS-Spektrum des CuO wurde ein  $q$ -Wert von 4,2 (Abb. 30) zugeordnet. Die mögliche Anregung über die unbesetzten  $\text{Cu}4s$ -Niveaus bildet die Grundlage für  $\alpha$  und somit ein nicht-verschwindendes  $q$ .

Das BiSCO zeigt aufgrund seiner ausschließlichen  $\text{Cu}3d$ -Emission ein Lorentzsignal, welches durch ein Fanoprofil mit  $q \rightarrow \infty$  beschrieben werden kann.

Wie gezeigt wurde, erfolgen die Interferenzeffekte nach Fano ausschließlich unter Beteiligung resonanter Anregungen in  $\text{Cu}4s$  Zustände. Aus der Form ( $q$ -Parameter) des CIS auf dem  $\text{Cu}3d$  kann daher direkt auf die Besetzung der  $\text{Cu}4s$  geschlossen werden.

## 6.4 Diskussion $\text{In}_2\text{O}_3$ und ITO Einkristalle

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO Einkristallen diskutiert, beginnend mit dem aus XPS und XAS bestimmten Banddiagramm, welches im Bereich der Fermienergie eine teilbesetztes Band ( $\Delta$ ) besitzt. Dem folgt die Diskussion der Photoemissionskanäle und das resultierende Resonanzprofil auf dem CIS des  $\text{O}2p$ . Abschließend erfolgt der Bezug zu auftretenden Multi-Loch-Zerfällen ( $-4h$  Auger).

### 6.4.1 Diskussion des Banddiagramms

Die elektronische Struktur der untersuchten  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalle ist schematisch in Abbildung 49 dargestellt. Für die angeführten Energiewerte wurde exemplarisch der  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kristall (INO27) gewählt. Das Banddiagramm wurde aus der Kombination der aufgenommenen XPS- und XAS-Messungen erstellt. Im n-leitenden Kristall liegt die  $E_F$  nahe (0,9eV unterhalb) des LBMs, welches hauptsächlich aus  $\text{O}2p$ -Zuständen besteht. Die Differenz von VBM und  $E_F$  wurde zu 2,7eV bestimmt. Als Wert für die elektronische Bandlücke des Kristalls folgt somit 3,6eV, was in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur [Wals08] zitierten Wert ist. Ein vergleichbarer Wert (3,5eV) für die Bandlücke des INO25 Einkristalls konnte aus den aufgenommenen resPES Ergebnissen bestimmt werden (Vgl. Kap. 5.4.1).

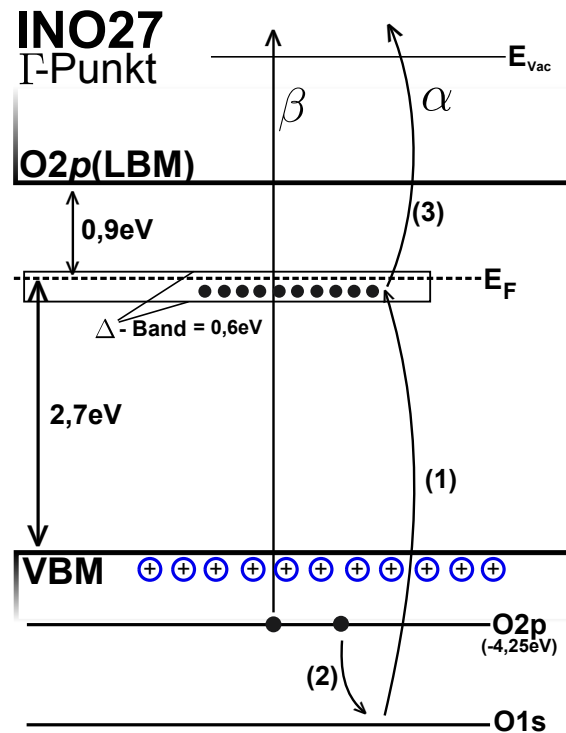


Abbildung 49: Darstellung der gemessenen Bandstruktur des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalls INO27 am  $\Gamma$ -Punkt. Das an der Fermienergie gelegene  $\Delta$ -Band besitzt eine Breite von 0,6eV (besetzt). Bei resonanten Anregungen aus dem  $\text{O}1s$ -Rumpfniveau kann über das  $\Delta$ -Band indirekte Photoemission ( $\alpha$ ) erfolgen.

## $\Delta$ -Band am $\Gamma$ -Punkt

Neben der Lage von Valenz- und Leitungsband ist in Abbildung 49 die energetische Position des  $\Delta$ -Bands gezeigt. Dieses Band repräsentiert die in Abbildung 33d dargestellten Zustände an der Fermikante. Das  $\Delta$ -Band hat eine Breite von 0,6eV (FWHM) und läuft oberhalb der  $E_F$  aus. Die Intensität des das  $\Delta$ -Band bestimmenden Signals ist sehr gering (x100 Zoom) und aus Abbildung 33d geht hervor, dass es ausschließlich für einen sehr begrenzten Photonenenergiebereich ( $98\text{eV} \pm 2\text{eV}$ ) auftritt. Dies ist auf die an den direkten Übergängen am  $\Gamma$ -Punkt der BZ auftretende Erhöhung des Wirkungsquerschnittes für die  $\text{In}5s$  Zustände zurückzuführen (Vgl. Kap. 2.2).

## Besetzung des $\Delta$ -Bands

Aus den XPS-Messungen geht hervor, dass es sich bei dem um  $E_F$  gelegenen  $\Delta$ -Band um besetzte Zustände handelt. Das in Abbildung 34b vorgestellte Absorptionsspektrum an der  $\text{O}1s$ -Kante zeigt jedoch unbesetzte Sauerstoffzustände an der Fermikante, welche in ihrer Intensität ebenfalls nur sehr gering ausgeprägt sind. Dies deutet auf eine nur teilweise Besetzung des  $\Delta$ -Bands hin. Das pIY des INO25 (Abb. 37) bekräftigt dies weiterhin. Als Konsequenz folgt, dass resonante Anregungen in die unbesetzten Zustände des  $\Delta$ -Bands möglich sind.

Ein zum INO27 analoges Verhalten zeigt sich für den Einkristall CT4. In Abbildung 40d wurden für diesen entlang der direkten Übergänge am  $\Gamma$ -Punkt der BZ Valenzbandspektren aufgenommen. Deutlich ist für  $E_{ph} = 348\text{eV}$  ( $\Gamma_{10}$ ) ein Signal bei -0,7eV Bindungsenergie zu erkennen. Der Vergleich der Valenzbandspektren bei  $E_{ph} = 640\text{eV}$  für CT4 und ITO3 zeigt, dass das  $\Delta$ -Band für beide Materialien vergleichbar ausgeprägt ist.

### 6.4.2 -4h Auger-Zerfall im $\text{In}_2\text{O}_3$

#### Antiresonanz im Polaronband (INO25)

Aus den resPES-Messungen des  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einkristalls (INO25) an der  $\text{O}1s$ -Kante geht das Auftreten eines Fanointerferenzprofils entlang des CIS auf dem  $\text{O}2p$ -Niveau hervor. Die Anpassung des CIS entlang des Polaronbandes ( $\text{O}2p$ ,  $E_{EA} = -4,25\text{eV}$ ) ist in Abbildung 38 gezeigt. Die auftretende Antiresonanz ist das Ergebnis der Interferenz von Elektronen aus direkter Photoemission aus dem  $\text{O}2p$ -Niveau ( $\beta$ , Abb. 49) und Elektronen aus Folgeprozessen ( $\alpha$ , Abb. 49) resonanter Anregungen aus dem  $\text{O}1s$ -Niveau. Die Emissionskanäle  $\alpha$  &  $\beta$  müssen dabei zum selben Endzustand des Systems führen. Voraussetzung für  $\alpha$  im  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist die resonante Anregung eines  $\text{O}1s$ -Rumpfelektrons in unbesetzte Zustände im  $\Delta$ -Band (1). Da dieses Band bereits teilweise besetzt ist, kommt es nicht zur Akkumulation positiver Ladungen im Valenzband und somit nicht zur Ausbildung einer Polarisationswolke, was einer effektiven Erhöhung der Bindungsenergie entspräche. Das Loch im  $\text{O}1s$ -Rumpfniveau wird danach durch ein Elektron aus dem nächst höher gelegenen Energieniveau ( $\text{O}2p$ ) aufgefüllt (2) und die dabei frei werdende Energie auf das zuvor angeregte Elektron (1) im  $\Delta$ -Band übertragen. Dieses wird daraufhin emittiert



(3). Die Prozesse (1)-(3) bilden einen *Participator*-Zerfall mit einem 1-Loch-Endzustand im  $O2p$ .

#### **-4h Auger-Zerfall im $In_2O_3$**

Die Anpassung des Polaronbandes lieferte für den Fanoparameter einen Wert von  $q = -0,3$ . Dies deutet auf eine Unterdrückung des Emissionskanals  $\alpha$  hin. Als Folge muss das resonant angeregte System über weitere Kanäle zerfallen. Einer dieser Kanäle liefert den normalen 2h Auger (O-KLL,  $45^\circ$ ), in welchem das Loch im  $O1s$ -Rumpfniveau durch ein  $O2p$ -Elektron gefüllt und ein weiteres emittiert wird. Der Ansatz dieses Zerfallskanals ist im 2D Konturplot des INO25 (Abb. 36) für Bindungsenergien von -11eV erkennbar. Neben dem ungestörten Auger-Zerfall kann es, aufgrund der Besetzung des  $\Delta$ -Band, zur Streuung an dessen Elektronen kommen. Bei kohärentem Auftreten zweier emittierter Elektronen resultiert dies in einem -4h Auger-Zerfall (Vgl. Kap. 2.5)[Rich13]. Dieser äußert sich wiederum in einem charakteristischen Verlauf ( $101,25^\circ$ ) der Intensität an der ersten Sauerstoffresonanz ( $R_1$ , Abb. 36). An der Resonanz ist eine hinreichend große Anzahl von Emissionen gegeben. Im Allgemeinen treten +4h und -4h Auger-Zerfälle gemeinsam am Ansatz der jeweiligen Resonanz auf. Im Falle des  $In_2O_3$  ist der +4h Auger-Zerfall jedoch durch den normalen 2h Auger-Zerfall in seiner Intensität überschattet.

#### **6.4.3 Struktur des Polaronbandes im $HfO_2$**

Das Polaronband des  $HfO_2$  (Abb. 46) zeigt einen zum  $In_2O_3$  ähnlichen Verlauf. So ist auch hier eine deutliche Antiresonanz ( $q = 0,22$ ) erkennbar. Konsequenterweise muss es daher auch zu indirekten Emissionen von Elektronen passender kinetischer Energie kommen. An der Resonanz können Elektronen aus dem  $O1s$ -Rumpfniveau in unbesetzte Leitungsbandzustände ( $O2p/Hf5d$ ) angeregt werden. Würde das angeregte System via *Participator*-Zerfall relaxieren, ließe dies einen höheren Fanoparameter ( $\approx 1$ ) erwarten. Ein weiteres Indiz wäre das Auftreten eines 3h Auger-Zerfalls, welcher jedoch ebenfalls nicht beobachtet wird. Vielmehr wird im  $HfO_2$ , analog zum  $In_2O_3$ , ein ausgeprägter -4h Auger erkennbar [Schm14]. Die angeregten Rumpfelektronen scheinen sich daher zu stabilisieren und deaktivieren sich erst durch Streuung von *Spectator*-Elektronen ( $[(S)+(S)]^*$ -Auger, -4h, [Rich13]) an selbigen. Das beobachtete Verhalten scheint eine generelle Eigenschaft oxidischer Verbindungen zu sein.



## Zusammenfassung und Ausblick

Mit der resonanten Photoelektronenspektroskopie ist der Grundlagenforschung nicht nur eine Methode zur Untersuchung besetzter Zustände in Festkörpern gegeben. Vielmehr ermöglicht diese Methode ein detailliertes Studium von Interferenzeffekten (Fano) sowie verschiedenster Zerfallsprozesse (*multi-hole* Auger-Zerfälle) nach der resonanten Anregung vom Rumpfelektronen in die ersten unbesetzten Zustände des Festkörpers. Besonders Interferenzeffekte nach Fano standen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Sie sind das Resultat der Interferenz emittierter Elektronen verschiedener Zerfallskanäle. Diese können zum einen ungestörte Emissionen, wie die direkte Photoemission von Valenzelektronen, zum anderen *Participator*-Zerfälle unter Beteiligung diskreter Energieniveaus in der Bandlücke der jeweiligen Materialien sein. Die emittierten Elektronen beider Kanäle interferieren, falls Grund- und Endzustand beider identisch sind und Kohärenz zwischen ihnen vorliegt. Als Resultat bildet sich ein charakteristischer Intensitätsverlauf (Fanoprofil) für Photonenenergien im Bereich der Bindungsenergien der Rumpfniveaus aus. Die allgemeine Form des Interferenzprofils kann über einen einzelnen Parameter ( $q$ , Fanoparameter) beschrieben werden. Der Fanoparameter spiegelt das Verhältnis der zugrundeliegenden Zerfallsprozesse wider. Innerhalb dieser Arbeit erfolgte eine Unterteilung der untersuchten Materialsysteme anhand der beobachteten Fanoparameter. Dabei wurden drei Fälle, Antiresonanzprofil ( $0 < q < 0,7$ ), symmetrisches Interferenzprofil ( $0,7 < q < 10$ ) und Lorentzprofile ( $q > 10$ ) unterschieden. Im Rahmen der Ergebnisdiskussion konnte eine Korrelation der Unterteilung des Fanoameters und dem Auftreten verschiedener *multi-hole* Auger-Zerfälle ( $3h$ ,  $\pm 4h$ ) herausgearbeitet werden.

In dieser Arbeit wurden Materialsysteme sowohl organischer (HOPG, Graphenfloeken) als auch oxidischer ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) Natur untersucht.

Für die Organika zeigen sich Fanointerferenzen entlang des Kohlenstoff  $\sigma$ -Bandes nahe der  $\text{C}1s$ -Resonanz. Dabei interferieren Elektronen aus direkter Photoemission aus dem  $\sigma$ -Band und Elektronen aus *Participator*-Zerfällen unter Beteiligung exzitoner Energieniveaus (*trap level*) nahe der Fermienergie. Im HOPG wird dabei ein nahezu symmetrisches Intensitätsprofil mit  $q = 0,95$  beobachtet, welches mit dem Auftreten von  $3h$  Auger-Zerfällen korreliert. Dieser  $q$ -Parameter ist deutlich größer als der von  $q = 0,4$  für die ebenfalls untersuchten Graphenfloeken (A0-2, A0-4), für welche  $+4h$  und  $-4h$  Auger-Zerfälle beobachtet werden.

Für das untersuchte  $\text{SiO}_2$  (CFS-Spektrum) konnte ein, dem HOPG ähnlich ausgeprägtes Fanoprofil gefunden werden. Es interferieren hier Elektronen aus *Participator*-Zerfällen nach Anregung in bandartige  $\text{Si}3s$ - bzw. diskrete  $\text{Si}3s$ -Zustände.

In den untersuchten Kupfersystemen zeigt sich eine Variation des beobachteten Fanoprofils in Abhängigkeit vom Kupfergrundzustand (Besetzung der  $\text{Cu}3d/\text{Cu}4s$ -Niveaus). Dazu wurde das CIS-Spektrum auf dem  $\text{Cu}3d$ -Niveau bei resonanter Anregung an der  $\text{Cu}2p$ - und  $\text{O}1s$ -Kante für Kupfermetall, Kupferoxid und am HTSC BiSCO untersucht. Abschließend wurden  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ITO Einkristalle untersucht, wobei das Auftreten eines teilbesetzten Bandes ( $\Delta$ -Band) innerhalb der Bandlücke des  $\text{In}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden konnte. Dies ist nicht nur die Grundlage der Fanoresonanz, mit  $q = -0,3$  im Polaronband (CIS auf dem  $\text{O}2p$ , VBM), sondern auch für das Auftreten des  $-4h$  Auger-Zerfalls im  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Ein analoges Verhalten konnte ebenfalls für das nur kurz beschriebene  $\text{HfO}_2$  beobachtet werden.

## Literaturverzeichnis

- [Alay97] J. Alay, M. Hirose; The valence band alignment at ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si interfaces; J. Appl. Phys. 81 (3) (1997)
- [Beev12] D. Schmeißer, W. Jägermann, C. Pettenkofer, H.-J. Lewerenz; U49-PGM-2 Beamline status report 2012
- [Beut35] H. Beutler; Über die Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen  $^2P_{3/2}^0$  und  $^2P_{1/2}^0$ .
- [Carl95] J. Carlisle, E. Shirley, E. Hudson, L. Terminello, T. Callcott, J. Jia, D. Ederer, R. Perera, F. Himpsel; Probing the Graphite Band Structure with Resonant Soft-X-Ray- Fluorescence; Phys. Rev. Lett. 74, (1995)
- [Carl99] J. Carlisle, E. Shirley, L. Terminello, J. Jia, T. Callcott, D. Ederer, R. Perera, F. Himpsel; Band-structure and core-hole effects in resonant inelastic soft-x-ray scattering: Experiment and theory; Phys. Rev. B 59, 7433-7445 (1999)
- [Chad08] S. Chadow; Dissertation: Application of many-body perturbation theory to the description of correlated metals;
- [Chae11] D. Chae, T. Utikal, S. Weisenburger, H. Giessen, K. Klitzing, M. Lippitz, J. Smet; Excitonic Fano Resonance in Free-Standing Graphene, Nano Lett. 11, (2011) 1379-1382
- [Chey07] M. Cheynet, S. Pokrant, F. Tichelaar, J. Rouviere; Crystal structure and band gap determination of HfO<sub>2</sub> thin films; J. Appl. Phys. 101 054101 (2007)
- [Chod09] D. Cho, J. Song, K. Hwang, J. Jeong, J. Jeong, Y. Mo; local structure and conduction mechanism in amorphous In-Ga-Zn-O films, Appl. Phys. Lett. Vol. 94, p. 112112 (2009)
- [Chri00] V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P. Dobson, O. Salata, G. Beamson, R. Egdell; High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces; J. Appl. Phys. 88. 5180 (2000)
- [Dwy12] C. Dwyer, H. Xin, D. Muller; Fano resonance in atomic-resolution spectroscopic imaging of solids; Phys. Rev. B 86, 094119 (2012)
- [Fano35] U. Fano; Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco; Nuovo Cimento 12, 154-161.
- [Fano61] U. Fano, Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts; Phys. Rev. 124, 1866-1878
- [Flav95] W. Flavell, J. Hollingworth, J. Howlett, A. Thomas, M. Sarker, S. Squire, Z. Hashim, M. Mian, P. Wincott, D. Teehan, S. Downes, F. Hancock; Resonant photoemission from complex cuprates and nickelates; J. Synchrotron Rad. 2, (1995) 264-271
- [Föhl06] A. Föhlisch; Ultrafast charge transfer and nuclear dynamics studied with resonant X-ray spectroscopy; Appl. Phys. A, 85 (2006) 351-359
- [Geim07] A. Geim, K. Novoselov; Nature Materials 6 (2007), 183-191
- [Geim08] A. Geim, P. Kim; Carbon wonderland; Scientific American (2008), 298, 90-97

- [Glat09] P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernandez-Garcia; Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption pre-edges in 3d transition metal compounds; Eur. Phys. J.-Spec. Top. 169 (2009) 207-214
- [Grap14] <https://graphene-supermarket.com> (28.01.2014)
- [Haeb13] J. Haeberle, M. Richter, Z. Galazka, C. Janowitz, D. Schmeißer; Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals: Thin Solid Films 555 (2014) 53-56
- [Himp88] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. Yarmoff; Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface; Phys. Rev. B 38, 6084 (1998)
- [Hüfn03] S. Hüfner; Photoelectron Spectroscopy (third edition), Springer 2003
- [Jano13] Private Unterredung, Nov. 2013
- [Jian10] H. Jiang, R. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler; Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective; Phys. Rev. B, 81 085119 (2010)
- [Jugn84] Y. Jugnet, F. J. Himpsel, Ph. Avouris, E. E. Koch; Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 198
- [Katz11] E. Katz, Z. Zhang, H. Hughes, K. Chung, G. Lucovsky, L. Brillson; Nanoscale depth-resolved electronic properties of SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> for device-tolerant electronics; J. Vac. Sci. Technol. B 29(1) (2011)
- [Köbl95] U. Köble, J. Costello, J. Mosnier, E. Kennedy, M. Martins; XUV photoabsorption of laser generated Au vapour; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 (1994) 181-190
- [Köni08] T. Königer; Leitfähige Beschichtungen aus Indium-Zinn-Oxid Nanopartikeln für flexible transparente Elektroden, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- [Körb10] C. Körber, V. Krishnakumar, A. Klein; Electronic structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hard x-ray photoemission spectroscopy. Phys. Rev. B 81 165207 (2010)
- [Krau79] M. Krause, J. Oliver; Natural widths of atomic K and L levels, K $\alpha$  x-ray lines and several KLL Auger lines; J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 329
- [Kron08] M. Kroner, A. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. Gerardot, R. Warburton & K. Karrai; The nonlinear Fano effect; Nature 451, 311-314
- [Laan91] G. Laan; M<sub>2,3</sub> absorption spectroscopy of 3d transition-metal compounds; J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 7443-7454
- [Lidi93] D. Li, G. Bancroft, M. Kasrai, M. Fleet, X. Feng, K. Tan, B. Yang; High resolution Si K- and L<sub>2,3</sub>-edge XANES of  $\alpha$ -quartz and stishovite, Solid State Communications, 87 (7) 613-617 (1993)
- [Maed88] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano; A New High-T<sub>C</sub> Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. Jpn. J. Appl. Phys. 27 (2) (1988): L209-L210.
- [Mak011] F. Mak, J. Shan, T. Heinz; Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons; Phys. Rev. Lett. 106, (2011) 046401

- [Mass07] M. Tallarida, D. Schmeißer; Study of bulk and interface defects in silicon oxide with x-ray absorption spectroscopy; Materials Science and Engineering B 144 (2007) 23-26
- [Medj09] R. Medjo, B. Sendja, J. Mane, P. Ateba; A study of carbon nanotube contamination by XANES spectroscopy, Phys. Scr. 80, (2009) 045601
- [Mich13] M. Michling; Spektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien und Metalloxiden, PHD thesis 2013
- [Miro10] A. Miroshnichenko, S. Flach, Y. Kivshar; Fano resonances in nanoscale structures; Rev. Mod. Phys. Vol. 82 (2010) 2258-2298
- [Moul92] J. Moulder, F. Stickle, P. Sobol, K. Bomben; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1992)
- [Obri91] W. O'Brien, J. Jia, Q. Dong, T. Callcott, J. Rubensson, D. Mueller, D. Ederer; Intermediate coupling in  $L_2$ - $L_3$  core excitons of MgO,  $Al_2O_3$ , and  $SiO_2$ ; Phys. Rev. B 44, (3) (1991)
- [Ohno01] M. Ohno; Inherent post-collision interaction in spectator Auger-transition in metals and charge-transfer systems; J. Electron Spectrosc. 120 (2001) 33-45
- [Orlo08] B. Orłowski, B. Kowalski, M. Pietrzyk, R. Buczko; Resonant photoemission study of  $4f$  electrons on the surface of semiconductors; Acta Physica Polonica A, 114 (2008) 103-114
- [Ouer10] A. Ouerghi, A. Kahouli, D. Lucot, M. Portail, L. Travers, J. Gierak, J. Penuelas, P. Jegou, A. Shukla, T. Chassange, M. Zielinski; Epitaxial graphene on cubic SiC(111)/Si(111) substrate; Appl. Phys. Lett. 96(19):191910 (2010)
- [Pacc98] G. Pacchioni, G. Ierano; *Ab initio* theory of optical transition of point defects in  $SiO_2$ ; Phys. Rev. B 57(2) (1998)
- [Pere07] T. Perevalov, V. Gritsenko, S. Erenburg, A. Badalyan, H. Wong, C. Kim; Atomic and electronic structure of amorphous and crystalline hafnium oxide: x-ray photoelectron spectroscopy and density functional calculations; J. Appl. Phys. 101 053704 (2007)
- [Powe85] C. J. Powell, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1338 (1985)
- [Race10] E. Racec, U. Wulf, P. Racec; Fano regime of transport through open quantum dots; Phys. Rev. B 82, 085313 (2010)
- [Rich12] M. Richter, I. Paloumpa, D. Friedrich, and D. Schmeißer; Multiple Auger Decay At Resonant Photo-Excitation In Carbon Thin Films; ECS Transactions, 50 (20) 9-21 (2013)
- [Rich13] M. Richter, Excitons and Polarons in resonant Auger decay processes. PHD thesis 2013
- [Rich14a] M. Richter, D. Friedrich, D. Schmeißer; Interlayer-exciton mediated three-hole-Auger-decay in the  $\pi^*$ -band of highly oriented pyrolytic graphite; Physica E 56 (2014) 441-446.
- [Rich14b] M. Richter, U. Starke, D. Schmeißer; Multiple Auger processes in Graphene; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 192 (2014) 1-6
- [Robe02] J. Robertson; Diamond-like amorphous carbon; Mat. Sci. Eng. R37 (2002) 129-281

- [Sait98] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus; Physical properties of carbon nanotube, Imperial College Press, (1998)
- [Sche12] V. Scherer, C. Janowitz, A. Krampf, H. Dwelk, D. Braun, R. Manzke; Transport and angular resolved photoemission measurements of the electronic properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  bulk single crystals. Appl. Phys. Lett. 100, 212108 (2012)
- [Schm05] D. Schmeißer, F. J. Himpsel, J. Denlinger, D. Ederer; Resonante Photoemission an der  $\text{Cu}2p$  Kante von Cu und  $\text{CuO}$ , Forum der Forschung 18 (2005) 57-62
- [Schm14] D. Schmeißer; Diskussion, unver offentlichte Daten
- [Seah79] M. Seah, W. Dench; Quantitative electron spectroscopy of surfaces; Surface and interface analysis, Vol 1, No. 1 (1979) 11
- [Shan14] G. Shang, G. Fei, Y. Zhang, P. Yan, S. Xu, H. Ouyang, L. Zahng; Fano resonance in anodic aluminum oxide based photonic crystals; Scientific Reports 4:3601 (2014)
- [Shak94] H. Shaked, P. Keane, J. Rodriguez, F. Owen, R. Hitterman, J. Jorgensen; Crystal structures of the higt  $T_c$  superconducting copper-oxides; Physica C (1994)
- [St h92] J. St hr: NEXAFS-Spectroscopy, Springer, Berlin, New York (1992)
- [Tall07] M. Tallarida, D. Schmeißer; Study of bulk and interface defects in silicon oxide with x-ray absorption spectroscopy;
- [Tall11] M. Tallarida, D. Friedrich, M. Städter, M. Michling, D. Schmeißer; Growth of  $\text{TiO}_2$  with thermal and plasma enhanced atomic layer deposition; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11 (2011) 8049-8053
- [Tana95] I. Tanaka, J. Kawai, H. Adachi; Near-edge x-ray-absorption fine structure of crystalline silicon dioxides; Phys. Rev. B 52 (16) (1995)
- [Tera92] N. Terada, T. Haga, N. Miyata, K. Moriki, M. Fujisawa, M. Morita, T. Ohmi, T. Hattori; Optical absorption in ultrathin silicon oxide films near the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface; Phys. Rev. B 46, 2312 (1992)
- [Tjen91] L. Tjeng, C. Chen, J. Ghijsen, P. Rudolf, F. Sette; Giant  $\text{Cu}2p$  resonance in  $\text{CuO}$  valence-band photoemission; Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 4
- [Toyo04] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, N. Hirashita; Chemistry and band offsets of  $\text{HfO}_2$  thin films on Si revealed by photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy; J. Electron Spectrosc. 137, 141-144 (2004)
- [Wals08] A. Walsh, J. Silva, S. Wei, C. K ber, A. Klein, L. Piper, A. DeMasi, K. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. Payne, A. Bourlange and R. Egdell; Nature of the band gap of  $\text{In}_2\text{O}_3$  revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy; Phys. Rev. Lett. 100, 167402 (2008)
- [Weih66] R. L. Weiher and R. P. Ley; Optical Properties of Indium Oxide; J. Appl. Phys. 37, 299 (1966)
- [Wojd10] M. Wojdyr, J. Appl. Cryst. 43, 1126-1128 (2010)

- [Wuzy98] Z. Wu, F. Jollet, F. Seifert; Electronic structure analysis of  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> via x-ray absorption near-edge structure at the Si K, L<sub>2,3</sub> and O K edges, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 8083-8092
- [Yang09] L. Yang, J. Deslippe, C. Park, M. Cohen, S. Louie; Excitonic effects on the optical response of graphene and bilayer graphene; Phys. Rev. Lett. 103, 186802 (2009)
- [Yeli85] J. Yeh, I. Lindau; Atomic data and nuclear data tables 32, 1-1 55 (1985)



## Abkürzungen

AFM	Atomkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
ALD	Atomlagenabscheidung ( <i>atomic layer deposition</i> )
ARPES	<i>Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy</i>
ASAM	Analytical Spectroscopy And Microscopy
ASF	<i>Atomic Sensitivity Factor</i>
BiSCO	BSCCO (2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$
BZ	Brillouin-Zone
CFS	<i>Constant Final State</i>
CIS	<i>Constant Initial State</i>
CL	<i>core level</i> Rumpfniveau
CNT	<i>carbon nanotube</i>
CT	<i>Charge Transfer</i>
CVT	<i>chemical vapor transport</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>density functional theory</i> )
DOS	<i>density of states</i>
$E_{\text{Bind}}$	Bindungsenergie bezogen auf $E_F$
$E_{EA}$	Energie des Ausgangszustandes
e-h	Elektron-Loch
$E_F$	Fermienergie
$E_{\text{Gap}}$	Größe der Bandlücke
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$E_{\text{ph}}$	Photonenenergie
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i> , Halbwertsbreite
HL	Halbleiter
HOPG	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>
HTSCs	Hochtemperatur Supraleiter
IMFP	mittlere freie Weglänge - <i>Inelastic Mean Free Path</i>
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LBM	Leitungsbandminimum
ML	Monolage
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
OLED	Organische Leuchtdiode ( <i>organic light emitting diode</i> )
PEY	<i>Partial Electron Yield</i>
pIY	<i>partial integrated yield</i>
pY	<i>partial yield</i>
resPES	<i>resonant Photoelectron Spectroscopy</i>
$T_c$	Sprungtemperatur
TEY	<i>Total Electron Yield</i>
TFY	<i>Total Fluorescence Yield</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> - Ultrahochvakuum
VBM	Valenzbandmaximum
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

## Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

### Veröffentlichungen

M. Städter, K. Müller, F. Rachow, M. Richter, D. Schmeißer; Ambient Pressure Thermal Desorption Spectroscopy (AP-TDS) of NiO/SiO<sub>2</sub>-catalysts; Environmental Earth Sciences 70/8 (2013) 3779-3784

K. Müller, M. Städter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer; Sabatier- based CO<sub>2</sub>-Methanation by Catalytic Conversion; Environmental Earth Sciences 70/8 (2013) 3771-3778

M. Tallarida, D. Friedrich, M. Städter, M. Michling, D. Schmeißer; Growth of TiO<sub>2</sub> with Thermal and Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11 (2011) 8049-8053

### Tagungsbeiträge

DPG-Frühjahrstagung

30. März - 04. April 2014, Dresden

L. M. Rösken, M. Rohrbeck, A. Catena, S. Wehner, C. B. Fischer, M. Richter, M. Städter, D. Schmeißer

Characterization of diamond-like carbon (DLC) coatings on industrial polyethylene and polyoxymethylene by SEM, AFM and NEXAFS (Poster)

Internationale Konferenz über Diamond and Carbon Related Materials

02.-05. September 2013, Riva del Garda, Italien

M. Richter, M. Städter, U. Starke, D. Schmeißer

Interlayer and substrate screening in graphene as revealed by resPES (Vortrag)

20. Internationale Konferenz über Electronic Properties of Two-Dimensional Systems

01.-05. Juli 2013, Wrocław, Polen

M. Städter, M. Tallarida, D. Schmeißer

Fano profiles at the onset of the x-ray absorption spectra of SiO<sub>2</sub> (Poster)

20. Internationale Konferenz über Electronic Properties of Two-Dimensional Systems

01.-05. Juli 2013, Wrocław, Polen

M. Richter, M. Städter, U. Starke, D. Schmeißer

Multiple Auger processes in Graphene (Poster)

Internationales Symposium: Flexible Electronics

19.-21. Juni 2013, Erlangen

M. Richter, M. Städter, U. Starke, D. Schmeißer

Multiple Auger processes to identify pure Graphene (Poster)

DPG-Frühjahrstagung

10.-15. März 2013, Regensburg

M. Städter, M. Richter, D. Schmeißer

Fano-Profiles in HOPG and graphene flakes (Vortrag)

DPG-Frühjahrstagung

10.-15. März 2013, Regensburg

M. Richter, M. Städter, I. Paloumpa, D. Schmeißer

Multiple Auger Decay at resonant photo-excitation in carbon thin films (Vortrag)

DPG-Frühjahrstagung

10.-15. März 2013, Regensburg

C. B. Fischer, M. Rohrbeck, S. Wehner, M. Richter, M. Städter, D. Schmeißer

Interlayer formation of Diamond-Like Carbon Coatings on Polyethylene Plastic Material (Vortrag)

4th Joint BER II and BESSY II Users Meeting

12.-14. Dezember 2012 Berlin

M. Richter, M. Städter, I. Paloumpa, D. Friedrich, D. Schmeißer

Multiple Auger Decay at resonant photo-excitation in carbon thin films (Poster)

4th Joint BER II and BESSY II Users Meeting

12.-14. Dezember 2012 Berlin

C.B. Fischer, M. Rohrbeck, S. Wehner, M. Richter, M. Städter, D. Schmeißer

Interlayer formation of hard Diamond-Like Carbon Coatings on soft Polyethylene material (Poster)

Internationale Konferenz GeoEnergie

15. bis 17. Oktober 2012 Potsdam

J. Israel, G. Beuckert, K. Müller, F. Rachow, M. Städter, D. Schmeißer

Upscaling of catalytic CO<sub>2</sub> methanation into a demonstration plant (Poster)

Internationale Konferenz GeoEnergie

15. bis 17. Oktober 2012 Potsdam

K. Müller, J. Israel, F. Rachow, M. Städter, D. Schmeißer

CO<sub>2</sub>-Methanation by Catalytic Conversion (Vortrag)

Internationale Konferenz GeoEnergie

15. bis 17. Oktober 2012 Potsdam

M. Städter, D. Schmeißer

Identification of CO<sub>2</sub> adsorption sites by AP-TDS (Poster)

12. Internationale Konferenz: Electronic spectroscopy and structure

16.-21. September 2012, Saint-Malo, Frankreich

M. Richter, M. Städter, D. Schmeißer

Defect Exciton induced multiple Auger decay (Poster)

2012 International Students and Young Scientists Workshop: Photonics and Microsystems

06.-08. Juli 2012 in Szklarska Poreba, Polen

C. Das, M. Städter, M. Tallarida, D. Schmeißer

XMLD and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> layers grown by ALD methods on p-Si (100) (Vortrag)

2012 International Students and Young Scientists Workshop: Photonics and Microsystems

06.-08. Juli 2012 in Szklarska Poreba, Polen

M. Städter, D. Schmeißer

CO<sub>2</sub> Methanation by the Sabatier reaction (Vortrag)

12. Internationale Konferenz über Atomlagenabscheidung  
 17. bis 20. Juni 2012 Dresden  
 M. Tallarida, C. Das, M. Städter, D. Schmeißer  
 Thermal and Plasma-enhanced ALD of TiO<sub>2</sub> on Si and SiO<sub>2</sub> substrates studied in-situ by SR-PES and XAS (Poster)

Zweite Europäische Energie-Konferenz  
 17.04.-20.04.2012 Maastricht (Niederlande)  
 K. Müller, D. Hoffmannbeck, G. Kirner, M. Städter, D. Schmeißer  
 CO<sub>2</sub>-Methanation by Catalytic Conversion (Poster)

DPG-Frühjahrstagung  
 25.03. bis 30.03.2012 Berlin  
 M. Städter, D. Schmeißer  
 AP-TDS characterization of CO<sub>2</sub> methanation catalysts (Vortrag)

DPG-Frühjahrstagung  
 25.03. bis 30.03.2012 Berlin  
 C. Das, M. Städter, M. Tallarida, D. Schmeißer  
 Investigation of Linear Dichroism in ALD layers of TiO<sub>2</sub> (Poster)

DPG-Frühjahrstagung  
 25.03. bis 30.03.2012 Berlin  
 K. Müller, D. Hoffmannbeck, G. Kirner, M. Städter, D. Schmeißer  
 CO<sub>2</sub>-Methanation by Catalytic Conversion (Poster)

DPG-Frühjahrstagung  
 25.03. bis 30.03.2012 Berlin  
 M. Tallarida, M. Michling, C. Das, D. Friedrich, M. Städter, D. Schmeißer  
 Role of substrate chemistry in ALD revealed by in-situ techniques (Vortrag)

EuroCVD 18 04. bis 09. September 2011, Kinsale, Co. Cork (Ireland) M. Tallarida, N. Deßmann, M. Städter, D. Schmeißer Growth of TiO<sub>2</sub> with Thermal and Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition (Vortrag)

EMRS Frühjahrstagung 09.05. bis 13.05.2011 Nizza (Frankreich) M. Tallarida, N. Deßmann, M. Städter, D. Schmeißer In-situ Investigation of Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Ti-oxide on Si Surfaces (Poster)

DPG-Frühjahrstagung 13.03. bis 18.03.2011 in Dresden D. Hoffmannbeck, M. Richter, M. Städter, I. Paloumpa, K. Henkel, D. Schmeißer Spectroscopic and microscopic characterization of potential catalysts for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> (Poster)

DPG-Frühjahrstagung 13.03. bis 18.03.2011 in Dresden M. Tallarida, N. Deßmann, M. Städter, D. Friedrich, M. Michling, D. Schmeißer Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> (Vortrag)

4. AFM-Workshop  
 08.05.-09.05.2009 in Dresden-Moritzburg  
 D. Schmeißer, D. Friedrich, K. Müller, I. Paloumpa, M. Richter, M. Städter  
 AFM investigations of ferroelectric and organic materials (Poster)

## Danksagung

Als erstes gilt mein Dank Prof. Dr. Dieter Schmeißer für die Überlassung dieses interessanten Themas, welches mir nicht nur den Einblick in die experimentelle Methode der resonanten Photoelektronenspektroskopie sondern gleichzeitig in so viele verschiedene Materialsysteme ermöglichte. Weiterhin danke ich ihm für die intensive Betreuung und die, vor allem zum Abschluss dieser Arbeit hin, geführten zahlreichen Diskussionsrunden.

Zweitens möchte ich Prof. Dr. Christian Pettenkofer und Dr. habil. Christoph Janowitz für die Bereitschaft danken diese Arbeit zu begutachten. Dr. Janowitz gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung der  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO sowie BiSCO Proben durch seine Arbeitsgruppe.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für das stets warme und freundliche Arbeitsklima bedanken. Besonders hervorzuheben sind dabei Matthias Richter und Jörg Haeberle. Ihnen danke ich für die vielen Diskussionsrunden auch außerhalb der Arbeitszeit. Auch möchte ich mich speziell bei Karsten Henkel für das Korrekturlesen und so manchen hilfreichen Kommentar bedanken. Massimo Tallarida danke ich für die vielen Lehrstunden an unserer Beamline und die Überlassung von Teilen der  $\text{SiO}_2$  Messdaten. Furthermore I would like to thank all the foreign students and coworkers at our chair for getting knowledge about there countries and culture. Bedanken möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kollegen Marcel Michling und Daniel Friedrich für die vielen schönen Erlebnisse auch außerhalb der Arbeitszeit.

Nicht zuletzt danke ich der International Graduate School der BTU Cottbus-Senftenberg (Nachwuchsforschergruppe Funktionale Schichtsysteme) für die finanzielle Unterstützung.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Klaus und Vera und bei meinem Bruder Christian bedanken. Ohne eure vielseitige Unterstützung wäre das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Danke dafür.

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfsmittel angefertigt habe. Alle verwendeten Quellen habe ich angegeben.